

# Contribution à l'étude des réactions chimiques oscillantes

Réactions du type Belousov-Zhabotinskii

THÈSE

*présentée à la Faculté des sciences  
de l'Université de Genève  
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique*

*par*

Vincent J. FARAGE  
*de Genève*

Thèse N° 1922

GENÈVE  
Imprimerie Nationale  
1979

---



# **Contribution à l'étude des réactions chimiques oscillantes**

**Réactions du type Belousov-Zhabotinskii**

THÈSE

*présentée à la Faculté des sciences  
de l'Université de Genève  
pour obtenir le grade de docteur ès sciences, mention chimique*

*par*

**Vincent J. FARAGE**  
*de Genève*

*Thèse N° 1922*

GENÈVE  
Imprimerie Nationale  
1979

La Faculté des sciences, sur le préavis de Messieurs D. JANJIC, professeur ordinaire et directeur de thèse, C.K. JØRGENSEN, professeur ordinaire (Dpt de chimie minérale et analytique) et H. BILL, professeur extraordinaire (Dpt de chimie physique) autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.

Genève, le 12 juillet 1979

Le Doyen:

Bernard LEVRAT

Thèse N° 1922



Le présent travail a été effectué au Département de Chimie physique de l'Université de Genève.

Je tiens à remercier le Professeur D. Janjic qui a bien voulu accepter de diriger ce travail et m'a permis de le réaliser dans les conditions les meilleures.

Aux professeurs C.K. Jørgensen et H. Bill, pour avoir bien voulu faire partie du jury, je leur adresse mes remerciements et ma reconnaissance.

Je tiens à remercier M. J.P. Vuille pour son précieux concours lors de la détermination de certaines mesures calorimétriques ainsi que M. O. Kaelin pour la synthèse des produits étudiés.

Je remercie également Dr. J.J. Schaer et M. R. Berrocal pour les nombreuses et utiles discussions ainsi qu'à l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Enfin, qu'il me soit permis de remercier, tout particulièrement, Madame R. Da Costa qui a participé à la réalisation matérielle de ce texte. Qu'elle trouve, ici, le témoignage de ma vive gratitude.



## CONTENTS

PAGE

### INTRODUCTION

1.1. General Remarks 1

1.2. Methods of Analysis 2

1.3. Results 3

1.4. Conclusions 4

1.5. References 5

### A LA MEMOIRE DE MON PERE

1.6. General Remarks 6

1.7. Methods of Analysis 7

1.8. Results 8

1.9. Conclusions 9

1.10. References 10

1.11. General Remarks 11

1.12. Methods of Analysis 12

1.13. Results 13

### APPENDIX A

### APPENDIX B

### A MA MERE

2.1. General Remarks 14

2.2. Methods of Analysis 15

2.3. Results 16

2.4. Conclusions 17

2.5. References 18

2.6. General Remarks 19

2.7. Methods of Analysis 20

2.8. Results 21

### APPENDIX C

3.1. General Remarks 22

3.2. Methods of Analysis 23

3.3. Results 24

3.4. Conclusions 25

3.5. References 26



## S O M M A I R E

|                                                                                               | Pages |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| I. <u>INTRODUCTION</u>                                                                        | 1     |
| 1.1. Rappel théorique                                                                         | 1     |
| 1.2. Réactions chimiques oscillantes homo-<br>gènes                                           | 2     |
| 1.2.1. Réaction de Bray                                                                       | 2     |
| 1.2.2. Réaction de décomposition de $S_2O_4^{--}$                                             | 2     |
| 1.2.3. Réaction de décomposition de $NH_4NO_2$                                                | 3     |
| 1.2.4. Réaction de déshydratation de $HCOOH$                                                  | 3     |
| 1.2.5. Réaction de Belousov-Zhabotinskii                                                      | 3     |
| 1.2.5.1. Caractéristiques expérimentales de<br>la réaction de Belousov-Zhabotinskii           | 4     |
| 1.2.5.2. Mécanisme de Field, Körös et Noyes<br>pour la réaction de Belousov-Zha-<br>botinskii | 5     |
| II. <u>BUT DE L'ETUDE ENTREPRISE</u>                                                          | 7     |
| III. <u>PARTIE EXPERIMENTALE</u>                                                              | 8     |
| 3.1. Produits utilisés                                                                        | 8     |
| 3.2. Appareillage                                                                             | 8     |
| 3.2.1. Mesures potentiométriques                                                              | 8     |
| 3.2.2. Mesures spectroscopiques                                                               | 9     |
| 3.2.3. Mesures calorimétriques                                                                | 9     |
| 3.3. Analyse des produits de réaction                                                         | 10    |
| 3.4. Synthèses                                                                                | 11    |
| 3.5. Stoechiométrie                                                                           | 11    |
| IV. <u>RESULTATS</u>                                                                          | 12    |
| 4.1. Oscillations chimiques avec des sys-<br>tèmes impliquant : Cyclohexanone, Cy-            | 12    |

|                                                                                                                                                 | Pages |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| clopentanone, Butanone et 3-pentanone                                                                                                           | 12    |
| 4.1.1. Caractéristiques principales                                                                                                             | 12    |
| 4.1.1.1. Effet de la concentration des cétones                                                                                                  | 15    |
| 4.1.1.2. Effet de l'acidité                                                                                                                     | 15    |
| 4.1.1.3. Effet de la concentration du bromate                                                                                                   | 18    |
| 4.1.1.4. Effet de la concentration de l'ion cérium                                                                                              | 18    |
| 4.1.1.5. Effet de la température                                                                                                                | 18    |
| 4.2. Etude des systèmes $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclohexanone}$ (S1) et $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclopentanone}$ (S2) | 22    |
| 4.2.1. Effets de la concentration des différents réactifs sur le phénomène oscillatoire                                                         | 22    |
| 4.2.2. Effet de la température sur $\tau_{\text{ind.}}$ et $v$ en fonction de la composition des systèmes S1 et S2                              | 41    |
| 4.2.3. Nature et effet du dernier réactif introduit dans chaque système sur $\tau_{\text{ind.}}$                                                | 50    |
| 4.2.4. Adjonction initiale d'un des produits de réaction : effet sur $\tau_{\text{ind.}}$                                                       | 55    |
| 4.2.5. Inhibition par les ions $\text{Cl}^-$ .                                                                                                  | 57    |
| 4.2.6. Effet des ions $\text{Br}^-$ et $\text{Ag}^+$ sur $\tau_{\text{ind.}}$                                                                   | 61    |
| 4.3. Etude calorimétrique des systèmes S1 et S2.                                                                                                | 65    |
| 4.4. Etude des réactions d'oxydation par $\text{Ce}^{4+}$ de la cyclohexanone, la cyclopentanone et de leur dérivé $\alpha$ -monobromé          | 68    |
| 4.4.1. Stoechiométrie                                                                                                                           | 68    |
| 4.4.2. Etude cinétique                                                                                                                          | 69    |
| V. <u>DISCUSSION</u>                                                                                                                            | 72    |
| 5.1. Les systèmes oscillants impliquant des cétones simples                                                                                     | 72    |

|                                                                     | Pages |
|---------------------------------------------------------------------|-------|
| 5.2. Caractéristiques des systèmes S1 et S2                         | 73    |
| 5.3. Importance de $\tau_{ind.}$ et les réactions qui s'y déroulent | 76    |
| 5.3.1. Cas du système $BrO_3^-/Ce^{4+}/Cyclohexanone$ (S1)          | 77    |
| 5.3.1.1. Pour $\alpha > 0,30$                                       | 77    |
| 5.3.1.2. Pour $\alpha < 0,30$                                       | 77    |
| 5.3.2. Cas du système $BrO_3^-/Ce^{4+}/Cyclopentanone$ (S2)         | 79    |
| 5.3.3. Nature des réactions impliquées dans $\tau_{ind.}$           | 79    |
| VI. <u>CONCLUSION</u>                                               | 81    |
| VII. <u>BIBLIOGRAPHIE</u>                                           | 83    |



## 1. INTRODUCTION

### 1.1. RAPPEL THÉORIQUE

A température et pression constantes, toute transformation chimique spontanée dans un système homogène fermé implique une diminution de l'énergie libre totale de Gibbs. En général, la concentration d'une espèce chimique tend à diminuer d'une manière monotone avec le temps (Fig. 1a).

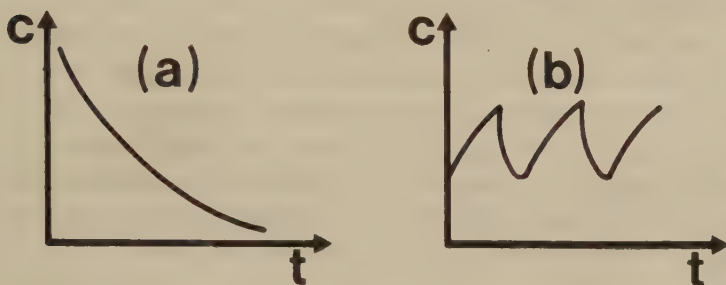


Figure 1.

Des oscillations autour de l'état d'équilibre sont donc impossibles. Ce postulat découle du second principe de la thermodynamique.

Cependant, comme l'ont montré théoriquement Glansdorff et Prigogine (1), pour des systèmes assez loin de l'état d'équilibre, il est possible que la concentration de certaines espèces (y compris les intermédiaires) oscille au cours du temps (Fig. 1b). De plus, la confirmation expérimentale de l'existence d'oscillations dans des systèmes homogènes (2) (3) (4) (5) (6) (7), met un terme aux doutes de certains chercheurs qui attribuaient ce phénomène à quelque hétérogénéité du système, dû, par exemple, au dégagement gazeux sous forme de bulles (8) (9) ou à la présence de "particules de poussière" (10) induisant ainsi des oscillations.

## 1.2. RÉACTIONS CHIMIQUES OSCILLANTES HOMOGÈNES

Nous ne ferons mention ici que des réactions chimiques oscillantes homogènes, bien que des phénomènes oscillants se rencontrent dans des domaines variés tels que l'électrochimie (11)(12), la biochimie et la biologie (13)(14)(15)(16)(17), aussi bien dans le milieu homogène qu'hétérogène.

### 1.2.1. RÉACTION DE BRAY

En 1920, Bray (18) a mis en évidence des oscillations chimiques lors de la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence d'iodate de potassium en solution sulfurique. Il a constaté, en l'occurrence, des oscillations de concentration de l'iode et un dégagement périodique d'oxygène. On peut résumer ce phénomène par les deux réactions suivantes :



Deux mécanismes ont été proposés pour cette réaction : le premier par Liebhafsky et al. (19) et le second par Sharma et Noyes (20). Ce dernier ressemble au mécanisme de Field, Körös et Noyes pour la réaction de Belousov sur laquelle nous reviendrons plus loin.

### 1.2.2. RÉACTION DE DÉCOMPOSITION DU DITHIONITE

En solution aqueuse, entre 60 et 70°C, l'ion dithionite ( $\text{S}_2\text{O}_4^{--}$ ) se décompose suivant la réaction :



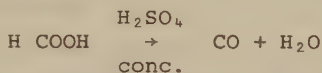
Rinker et al. (21) ont observé des oscillations de concentration du dithionite. Le pH également varie d'une manière périodique dans des solutions non-tamponnées. Un mécanisme a également été proposé (22).

### 1.2.3. RÉACTION DE DÉCOMPOSITION DU NITRITE D'AMMONIUM

$\text{NH}_4\text{NO}_2$  se décompose en milieu aqueux en dégageant périodiquement  $\text{N}_2$ . Cette réaction a été récemment découverte par Degn (23). L'étude de cette réaction se poursuit actuellement (24)(25).

### 1.2.4. RÉACTION DE DÉSHYDRATATION DE $\text{HCOOH}$

Cette réaction découverte par Morgan (26) en 1916 déjà n'a été étudiée que récemment par Showalter et Noyes (27). On observe un dégagement périodique de  $\text{CO}$  :



Les expériences effectuées par Showalter et Noyes leur ont permis de montrer de combien le système doit être "loin de l'équilibre" pour que des oscillations se produisent. C'est la seule réaction chimique oscillante pour laquelle une telle estimation est possible.

### 1.2.5. RÉACTION DE BELOUSOV-ZHABOTINSKII (B.Z.)

La plus célèbre des réactions chimiques oscillantes est sans nul doute celle découverte par Belousov (28) en 1958. Il avait observé, lors de l'oxydation de l'acide citrique par le bromate, catalysée par des ions cériques, en solution sulfurique aqueuse, que le rapport des concentrations des ions  $\text{Ce(IV)}$  et  $\text{Ce(III)}$  oscillait au cours du temps.

Par la suite, Zhabotinskii (29)(30) étudia plus en détail cette réaction et montra que l'on obtenait toujours des oscillations si l'on remplaçait l'acide citrique par tout autre acide carboxylique ayant la configuration suivante :



C'est le système  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Acide malonique qui a été le plus étudié. Pour Zhabotinskii, l'existence d'un méthylène "actif" est nécessaire à l'obtention des oscillations. Il a cons-

taté, par ailleurs, que l'on pouvait substituer au couple  $\text{Ce(IV)/Ce(III)}$  les couples  $\text{Mn(III)/Mn(II)}$  ou Ferroïne/Ferriïne. Il a également défini l'intervalle de concentration des réactifs, où se produisent les oscillations (14). On a montré par la suite que la concentration des ions  $\text{Br}^-$ , intermédiaire de la réaction, oscille également.

D'autre part, Busse (31) et Zaikin & Zhabotinskii (32) mirent en évidence des bandes spatiales de caractère oxydantes et réductrices qui se propageaient dans une solution non agitée. Ils montrèrent par là que l'on a à faire non seulement à des oscillations temporelles, mais aussi spatiales. La réaction de Belousov est la seule à donner naissance à de telles structures. Ce phénomène est, sans doute, d'une grande importance tant du point de vue chimique que biochimique. C'est pourquoi, des travaux sont menés dans ce domaine dont il faut signaler, en particulier, ceux de Winfree (33) (34) (35) et Field & Noyes (36).

L'intérêt grandissant porté ces dernières années aux réactions oscillantes et spécialement à la réaction de B.Z. s'explique par le fait que de telles réactions ont également été découvertes dans des phénomènes biochimiques et biologiques, comme nous l'avons signalé plus haut (1.2.). Le choix de la réaction de B.Z. tient au fait de sa bonne reproductibilité et de sa réalisation expérimentale aisée.

#### 1.2.5.1. CARACTÉRISTIQUES EXPÉRIMENTALES DE LA RÉACTION DE B.Z.

En suivant, par exemple, l'évolution du rapport  $\text{Ce(IV)/Ce(III)}$ , on s'aperçoit que la réaction de B.Z. est caractérisée par une période dite "période préoscillatoire" ou "période d'induction" ( $\tau_{\text{ind.}}$ ) durant laquelle le rapport  $\text{Ce(IV)/Ce(III)}$  varie d'une manière monotone. À la fin de  $\tau_{\text{ind.}}$  on observe des oscillations dans le rapport de la forme oxydée et réduite du cérium dont l'amplitude et la fréquence dépendent des conditions expérimentales (concentration des différents réactifs, température, agitation...). Aux oscillations du cérium sont couplées des oscillations d'autres produits (intermé-

diaux (tel que  $\text{Br}^-$ , comme nous le verrons plus loin. Dans un système fermé, le nombre d'oscillations ( $N_{\text{osc.}}$ ) est limité, alors que dans un système ouvert  $N_{\text{osc.}}$  est infini à condition, bien sûr, que le réacteur soit continuellement alimenté en réactifs. La figure 2 reproduite d'après Field, Körös et Noyes (38) représente les oscillations potentiométriques de la réaction de B.Z.;

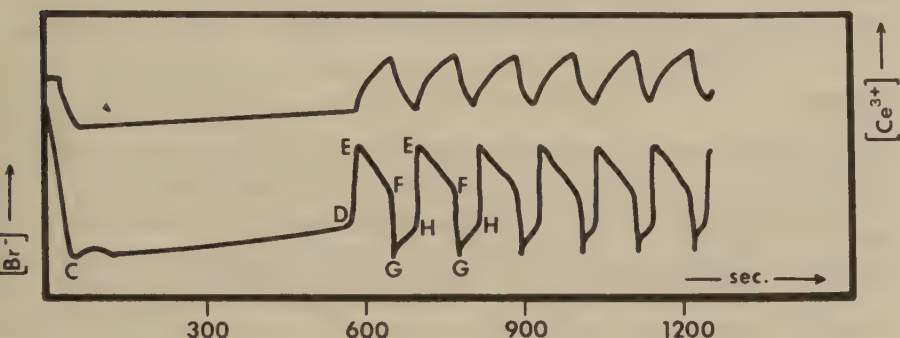


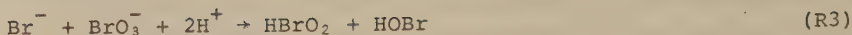
Figure 2.

la courbe du haut reproduit la variation de potentiel entre une électrode de référence et une électrode de tungsten et la courbe du bas entre la même électrode de référence et une électrode spécifique aux ions  $\text{Br}^-$ .

#### 1.2.5.2. MÉCANISME DE FIELD, KÖRÖS ET NOYES POUR LA RÉACTION DE B.Z.

Les principales étapes du mécanisme de Field, Körös et Noyes (F.K.N.) sont résumées dans les schémas I et II.

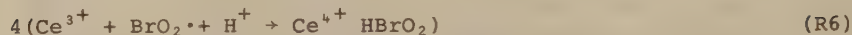
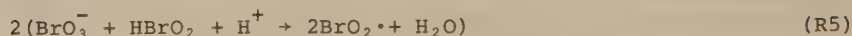
# SCHEMA I



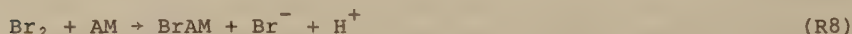
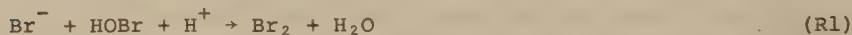
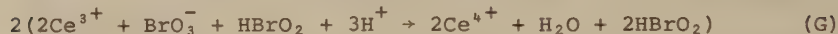
-----



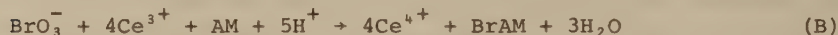
# SCHEMA II



-----



-----



et



L'une des clés de ce mécanisme est la compétition qui existe entre  $\text{BrO}_3^-$  et  $\text{Br}^-$  pour  $\text{HBrO}_2$  dans (R2) et (R5) :

- Si  $|\text{Br}^-|$  est grande,  $|\text{HBrO}_2|$  reste faible à cause de (R2) et  $\text{Br}^-$  est lentement consommé par le schéma I : ce qui correspond à la phase EF dans la figure 2.

- Lorsque  $|\text{Br}^-|$  arrive au point F, qui est la concentration de  $\text{Br}^-$  critique,  $|\text{Br}^-|_{\text{critique}} = (\text{K5}/\text{K2})|\text{BrO}_3^-|$ , alors le schéma II est enclenché et la formation autocatalytique de  $\text{HBrO}_2$  à

N.B. AM = acide malonique; BrAM = acide bromomalonique

partir de  $\text{BrO}_3^-$  (R5) dépasse la consommation de  $\text{HBrO}_2$  par  $\text{Br}^-$  dans (R2). A cet instant,  $\text{HBrO}_2$  augmente brusquement,  $|\text{Br}^-|$  décroît rapidement à cause de (R2) et la plupart du  $\text{Ce}^{3+}$  est converti en  $\text{Ce}^{4+}$  (phase FG).

$\text{Br}^-$  est régénéré par l'oxydation des produits organiques bromés par  $\text{Ce}^{4+}$  (R10); ce dernier est transformé en  $\text{Ce}^{3+}$  et  $|\text{Br}^-|$  augmente (phase GH).

Durant la période d'induction, il y a accumulation de produits organiques bromés qui réagissent avec  $\text{Ce}^{4+}$  pour donner  $\text{Br}^-$ . Lorsque  $|\text{Br}^-|$  devient suffisante, on a une rapide production de  $\text{Br}^-$  et le schéma I est enclenché.

Pour de plus amples informations concernant la description du mécanisme oscillatoire ainsi que la cinétique des différentes étapes, il importe de se reporter aux articles de F.K.N. cités plus haut, ainsi qu'à des publications plus récentes (39) (40) (41) qui viennent compléter l'étude entreprise par F.K.N.

La complexité d'un tel système est due, non seulement au nombre de réactions et d'intermédiaires qui entrent en jeu, mais aussi à la complexité même de certaines réactions telles que (G) (42) (43) (44) et (R10) (39).

## II. BUT DE L'ETUDE ENTREPRISE

- Mise en évidence de nouveaux systèmes oscillants du type B.Z. dans lesquels le réducteur organique est un composé cétonique simple.
- Etude expérimentale systématique de deux systèmes vis-à-vis des différentes "contraintes" qui leur sont appliquées. Comportement des grandeurs observables caractéristiques des systèmes oscillants. Notre attention s'est particulièrement portée sur le comportement et le rôle de la période d'induction ( $\tau_{\text{ind.}}$ ).

- Montrer dans quelle mesure le mécanisme proposé par F.K.N. peut rendre compte des résultats expérimentaux obtenus avec nos systèmes.

### III. PARTIE EXPERIMENTALE

#### 3.1. PRODUITS UTILISÉS

- Cyclohexanone (puriss), Cyclopentanone (puriss), 3-pentanone (puriss) : Fluka A.G.
- Butanone (pro analysi),  $\text{KBrO}_3$  (pro analysi),  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (pro analysi),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pro analysi) : Merck A.G.
- $\text{H}_2\text{O}$  bidistillée

#### 3.2. APPAREILLAGE

##### 3.2.1. MESURES POTENTIOMÉTRIQUES

Le réacteur utilisé est un récipient Metrohm de 50 ml muni d'une jaquette thermostatique. La thermorégulation étant assurée par un thermostat Lauda au  $0,05^\circ\text{C}$ . La solution est agitée magnétiquement avec une vitesse constante (env. 850 t/min.)

Les mesures potentiométriques, reproduites sur un enregistreur à deux voies Philips PM 8222, ont été effectuées en suivant le phénomène par l'intermédiaire d'une électrode de platine et d'une électrode de référence à sulfate de mercure (II). L'emploi d'une électrode au calomel étant contre-indiqué à cause de l'inhibition provoquée par les ions  $\text{Cl}^-$ , comme nous le verrons plus loin.

Bien que le signal obtenu représente le potentiel global de la solution, il n'en reste pas moins fidèle à l'évolution du rapport  $\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}$  durant le déroulement du phénomène, comme nous avons pu le vérifier spectroscopiquement.

Nous avons renoncé à utiliser systématiquement l'é-

lectrode spécifique aux  $\text{Br}^-$  bien que son emploi soit assez répandu dans l'étude de la réaction de B.Z. En effet, il existe deux inconvénients majeurs pour l'utilisation d'une telle électrode. Le premier est le domaine de concentration de l'intermédiaire  $\text{Br}^-$  (entre  $10^{-7}$  et  $10^{-6}\text{M}$ ) alors que l'intervalle de mesure de l'électrode est situé entre  $\text{pBr}^- = 0$  et  $\text{pBr}^- = 6$ . Le second inconvénient provient des conditions expérimentales de nos systèmes : durée relativement élevée du phénomène (parfois de plusieurs heures) comparativement à la réaction de B.Z. et avec des pH toujours inférieurs à l'unité.

### 3.2.2. MESURES SPECTROSCOPIQUES (U.V.)

Les mesures spectrophotométriques ont été effectuées à l'aide de l'appareil UNICAM 1800 couplé avec un enregistreur linéaire UNICAM AR 25.

Pour vérifier l'évolution du rapport  $\text{Ce(IV)/Ce(III)}$  dans un système oscillant nous avons utilisé une pompe péristaltique qui dérive une petite fraction du volume du mélange vers une cuve U.V. (permettant la mesure en continu) de 1 mm d'épaisseur.

L'étude cinétique des réactions du  $\text{Ce}^{4+}$  avec la Cyclohexanone, la Cyclopentanone et leur dérivé bromé a été effectuée dans des cuves de 10 mm d'épaisseur (en mesure statique).

### 3.2.3. MESURES CALORIMÉTRIQUES

Pour suivre l'évolution thermique des systèmes étudiés, nous avons utilisé deux calorimètres de type quasi-adiabatique (isopéribolique). Le premier a été conçu dans notre laboratoire pour permettre de mesurer simultanément le potentiel ox-red (voir : mesures potentiométriques) et l'effet thermique, le second étant un calorimètre de précision LKB 8700 ayant des possibilités de calibrage plus étendues.

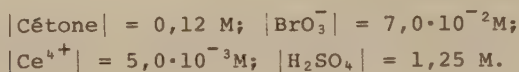
Les organes essentiels de ce genre de calorimètre sont : une thermistance constituant l'une des branches d'un

pont de Wheastone permettant de suivre la variation de température au cours de la réaction et une résistance de calibrage que l'on peut chauffer électriquement grâce à une source de courant calibrée durant un temps connu. Les volumes réactionnels de ces deux calorimètres sont respectivement de 150 et 25 ml.

Une description détaillée des principes et de la technique de la calorimétrie a été décrite par Schaer (45).

### 3.3. ANALYSE DES PRODUITS DE RÉACTION

La composition initiale des deux systèmes étudiés était :



Vingt-quatre heures après la fin des oscillations, les produits organiques des deux systèmes ont été extraits avec du diéthyléther, lavés et séchés avec  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

L'analyse des produits a été effectuée à l'aide des moyens classiques : CPV, RMN, IR et p.f.

Nous avons obtenu :

pour le système  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclohexanone :

- Cyclohexanone (résiduelle)
- $\alpha$ -monobromocyclohexanone
- 2,2 dibromocyclohexanone
- acide adipique ( $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ )
- + autres produits non identifiés.

pour le système  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclopentanone :

- Cyclopentanone (résiduelle)
- $\alpha$ -monobromocyclopentanone
- 2,2 dibromocyclopentanone (très peu)
- acide glutarique ( $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ )
- + autres produits non identifiés.

### 3.4. SYNTHÈSES

Les synthèses des  $\alpha$ -monobromocyclohexanone et  $\alpha$ -monobromocyclopentanone ont été effectuées selon la méthode décrite par Green et al. (46). Ces produits sont instables et ne peuvent être conservés qu'à moins 0°C et à l'abri de la lumière. Ils sont, par ailleurs, extrêmement lacrymogènes !

$\alpha$ -monobromocyclohexanone : Eb = 58°C/0,5mm Hg

$$n_D^{25} = 1,5120$$

$\alpha$ -monobromocyclopentanone : Eb = 48-51°C/0,5mm Hg

$$n_D^{25} = 1,5105$$

### 3.5. STOECHIMÉTRIE

La stoechiométrie des réactions  $Ce^{4+}$  + produits organiques (cétones et cétones bromées) a été déterminée en faisant réagir durant 48 heures un excès de  $Ce^{4+}$  ( $2,0 \cdot 10^{-2}M$ ) avec le réactif organique ( $2,0 \cdot 10^{-3}M$ ) dans une solution  $H_2SO_4$  (1,25 M).

Le cérium qui n'a pas réagi est titré avec une solution fraîche de sulfate ammonium de fer (II) ( $1,0 \cdot 10^{-2}M$ ) en présence de Ferroïne comme indicateur.

## IV. RESULTATS

### 4.1. OSCILLATIONS CHIMIQUES AVEC DES SYSTÈMES IMPLIQUANT : CYCLOHEXANONE, CYCLOPENTANONE, BUTANONE ET 3-PENTANONE.

Une étude préliminaire nous a permis de mettre en évidence des oscillations chimiques dans des systèmes, similaire à celui de B.Z., où le réducteur organique est une cétone simple qui peut être cyclique ou aliphatique.

Nous nous sommes livrés à une comparaison entre les résultats obtenus avec 2 cétones cycliques (Cyclohexanone et Cyclopentanone) d'une part et 2 cétones aliphatiques (Butanone et 3-pentanone) d'autre part.

#### 4.1.1. CARACTÉRISTIQUES PRINCIPALES

Nous avons étudié l'influence de la concentration des différents réactifs et de la température sur quatre grandeurs observables caractéristiques des systèmes oscillants qui sont :

- $\tau_{ind.}$  : "période d'induction" précédant l'apparition des oscillations.
- $\Pi$  : période d'une oscillation.
- $\Delta E$  : amplitude du potentiel ox-red d'une oscillation.
- $N_{osc.}$  : nombre total d'oscillations.

Les figures 3 et 4 illustrent le phénomène oscillatoire des quatre systèmes étudiés.

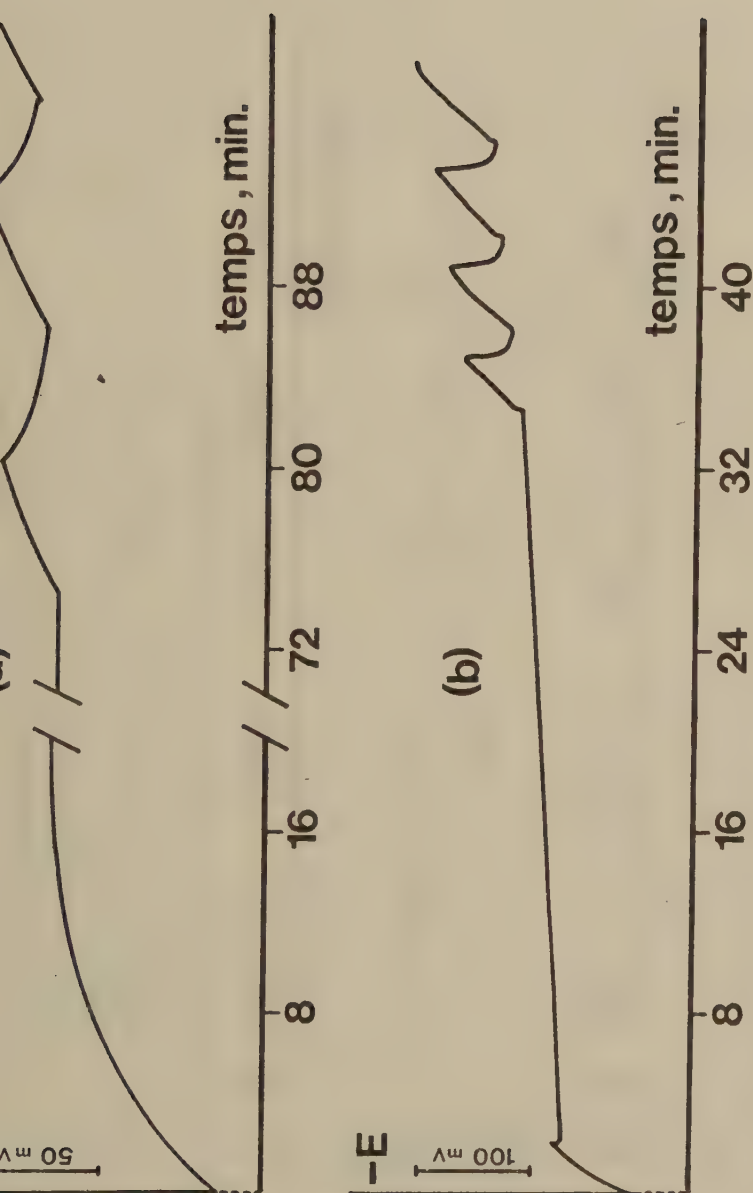


Fig. 3. Oscillations potentiométriques des systèmes :

a)  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclopentanone}$  ;

b)  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclohexanone}$

Conditions :  $|\text{Cétone}| = 0,12\text{M}$ ;  $|\text{BrO}_3^-| = 7,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;  $|\text{Ce}^{4+}| = 6,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ;  $|\text{H}_2\text{SCl}_4| = 1,25\text{M}$   
 $\theta = 35^\circ\text{C}$

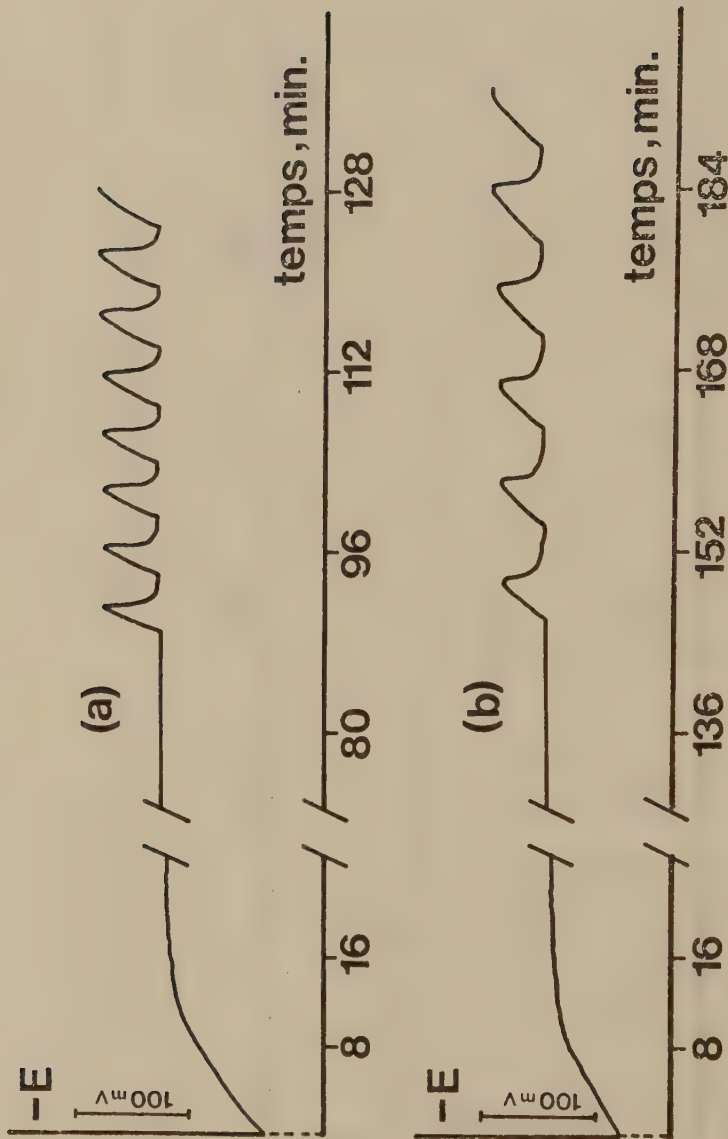


Fig. 4 : Oscillations potentiométriques des systèmes :

a)  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Butanone}$

Conditions :  $|\text{Butanone}| = 0,24\text{M}$ ;  $|\text{BrO}_3^-| = 7,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;  $|\text{Ce}^{4+}| = 5,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ;  
 $|\text{H}_2\text{SO}_4| = 0,15\text{M}$ ;  $\theta = 55^\circ\text{C}$ .

b)  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/3\text{-pentanone}$

Conditions : identiques sauf  $|\text{H}_2\text{SO}_4| = 0,3\text{M}$ .

Les mesures potentiométriques dont les tableaux 1 et 2 résument les principaux résultats, ont été effectuées respectivement à 35 et 55°. Il est cependant possible de travailler à des températures plus basses auxquels cas  $\tau_{ind.}$  devient extrêmement longue pouvant même dépasser 10 heures dans certains cas.

#### 4.1.1.1. EFFET DE LA CONCENTRATION DES CÉTONES

Dans chacun des quatre systèmes étudiés, l'augmentation de la concentration de la cétone entraîne une diminution de  $\tau_{ind.}$ ,  $\Pi$  et  $\Delta E$ . En revanche,  $N_{osc.}$  augmente sauf dans le cas de la cyclopentanone où il reste pratiquement constant. En valeur absolue, ces quatre paramètres peuvent différer sensiblement d'une cétone à l'autre. On observe, par exemple, que dans les mêmes conditions  $\tau_{ind.}$  est 26 fois plus longue avec la cyclopentanone qu'avec la cyclohexanone.

#### 4.1.1.2. EFFET DE L'ACIDITÉ

Remarquons d'emblée qu'il est possible d'obtenir des oscillations avec les cétones lorsque l'acidité du milieu est nettement plus faible que dans le cas de la réaction de B.Z. Nous avons ainsi pu réduire l'acidité jusqu'à 0,13M  $H_2SO_4$  et observer des oscillations avec la cyclohexanone pendant plus de 16 heures. Signalons, à ce propos, que Rastogi & Yadava (47) avaient déterminé une acidité optimale d'environ 2N  $H_2SO_4$  pour les essais avec l'acide malonique; la durée du phénomène oscillatoire n'excédait toutefois pas 5 heures. Remarquons cependant, que la reproductibilité de  $\tau_{ind.}$  n'est pas très bonne pour  $H_2SO_4 < 0,25M$ .

L'augmentation de l'acidité a pour effet de raccourcir sensiblement  $\tau_{ind.}$  Cette observation est d'autant plus intéressante que les auteurs cités plus haut (47) estimaient, en ce qui concerne l'acide malonique, que les variations d'acidité étaient sans effet significatif sur la durée de  $\tau_{ind.}$  Quant aux autres paramètres, l'effet de l'acidité

| Cyclohexanone<br>[M]  | Ce <sup>4+</sup><br>[M] | BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br>[M] | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>[M] | $\tau_{ind.}$<br>[minutes] | $\Pi$ [minutes]<br>début-fin | $\Delta E$ [mV]<br>début-fin | N <sub>osc.</sub> |
|-----------------------|-------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------|
| 0,12                  | $5,0 \cdot 10^{-3}$     | $7,0 \cdot 10^{-2}$                  | 0,63                                  | 39,4                       | 2,2 - 9,2                    | 40 - 160                     | 28                |
| 0,24                  | $5,0 \cdot 10^{-3}$     | $7,0 \cdot 10^{-2}$                  | 0,63                                  | 2,4                        | 1,0 - 5,0                    | 30 - 125                     | 62                |
| 0,12                  | $5,0 \cdot 10^{-3}$     | $7,0 \cdot 10^{-2}$                  | 0,13                                  | 47,5                       | 3,5 - 23,3                   | 100 - 215                    | 170               |
| 0,12                  | $5,0 \cdot 10^{-3}$     | $2,0 \cdot 10^{-2}$                  | 0,63                                  | 8,8                        | 2,8 - 8,0                    | 26 - 98                      | 7                 |
| 0,12                  | $1,0 \cdot 10^{-2}$     | $7,0 \cdot 10^{-2}$                  | 0,63                                  | 49,0                       | 3,7 - 9,6                    | 34 - 185                     | 15                |
| Cyclopentanone<br>[M] |                         |                                      |                                       |                            |                              |                              |                   |
| 0,24                  | $5,0 \cdot 10^{-3}$     | $7,0 \cdot 10^{-2}$                  | 0,63                                  | 62,4                       | 8,8 - 9,6                    | 30 - 185                     | 28                |
| 0,48                  | $5,0 \cdot 10^{-3}$     | $7,0 \cdot 10^{-2}$                  | 0,63                                  | 28,6                       | 4,4 - 5,1                    | 25 - 100                     | 26                |
| 0,24                  | $5,0 \cdot 10^{-3}$     | $7,0 \cdot 10^{-2}$                  | 0,16                                  | 110,8                      | 17,6 - 17,6                  | 60 - 104                     | 14                |
| 0,24                  | $5,0 \cdot 10^{-3}$     | $2,0 \cdot 10^{-2}$                  | 0,63                                  | 41,2                       | 10,4 - 15,2                  | 18 - 30                      | 3                 |
| 0,24                  | $1,0 \cdot 10^{-2}$     | $7,0 \cdot 10^{-2}$                  | 0,63                                  | 67,2                       | 10,2 - 10,6                  | 20 - 125                     | 16                |

Tableau 1 : Oscillations potentiométriques dans les systèmes BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Ce<sup>4+</sup>/Cyclohexanone et BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Ce<sup>4+</sup>/Cyclopentanone. Température : 35°C

| Butanone<br> M    | Ce <sup>4+</sup><br> M | BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup><br> M | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br> M | $\tau_{ind.}$<br> minutes | $\Pi$  minutes <br>début-fin | $\Delta E$  mV <br>début-fin | N <sub>osc.</sub> |
|-------------------|------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------|
| 0,24              | $5,0 \cdot 10^{-3}$    | $7,0 \cdot 10^{-2}$                 | 1,25                                 | 40,8                      | 1,8 - 3,2                    | 20 - 82                      | 10                |
| 0,48              | $5,0 \cdot 10^{-3}$    | $7,0 \cdot 10^{-2}$                 | 1,25                                 | 20,1                      | 0,7 - 1,9                    | 12 - 88                      | 14                |
| 0,48              | $2,5 \cdot 10^{-3}$    | $7,0 \cdot 10^{-2}$                 | 1,25                                 | 25,0                      | 0,6 - 1,4                    | 18 - 150                     | 22                |
| 0,48              | $2,5 \cdot 10^{-3}$    | $7,0 \cdot 10^{-2}$                 | 0,16                                 | 42,8                      | 1,6 - 5,4                    | 52 - 108                     | 62                |
| 0,48              | $2,5 \cdot 10^{-3}$    | $2,0 \cdot 10^{-2}$                 | 1,25                                 | 13,0                      | 0,8 - 2,0                    | 15 - 52                      | 14                |
| 3-Pentanone<br> M |                        |                                     |                                      |                           |                              |                              |                   |
| 0,12              | $5,0 \cdot 10^{-3}$    | $7,0 \cdot 10^{-2}$                 | 1,25                                 | 124,6                     | 8,6 - 9,0                    | 20 - 20                      | 2                 |
| 0,24              | $5,0 \cdot 10^{-3}$    | $7,0 \cdot 10^{-2}$                 | 1,25                                 | 49,4                      | 2,4 - 3,0                    | 18 - 25                      | 4                 |
| 0,24              | $5,0 \cdot 10^{-3}$    | $7,0 \cdot 10^{-2}$                 | 0,63                                 | 101,4                     | 5,2 - 7,4                    | 28 - 58                      | 9                 |
| 0,24              | $5,0 \cdot 10^{-3}$    | $2,0 \cdot 10^{-2}$                 | 0,63                                 | 53,5                      | 4,5 - 7,0                    | 35 - 50                      | 4                 |
| 0,24              | $2,5 \cdot 10^{-3}$    | $7,0 \cdot 10^{-2}$                 | 0,63                                 | 154,6                     | 6,4 - 7,6                    | 26 - 63                      | 13                |

Tableau 2 : Oscillations potentiométriques dans les systèmes BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Ce<sup>4+</sup>/Butanone et BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Ce<sup>4+</sup>/3-Pentanone. Température : 55°C.

est conforme à ce que l'on pouvait attendre. Lorsque la concentration de l'acide augmente  $\Pi$  diminue de même que  $N_{osc}$ , sauf dans le cas de la cyclopentanone, alors que  $\Delta E$  varie différemment suivant la cétone considérée.

#### 4.1.1.3. EFFET DE LA CONCENTRATION DU BROMATE

Field et al. (38) avaient signalé, dans le cas de l'acide malonique, que  $\tau_{ind.}$  n'était que fort peu influencée par la concentration du bromate. Nous avons constaté, dans le cas des cétones étudiées, que la concentration du bromate influe notablement sur  $\tau_{ind.}$  Le tableau 1 montre, par exemple, que, pour la cyclohexanone,  $\tau_{ind.}$  diminue d'un facteur de 4,5 environ lorsque la concentration du bromate passe de  $7,0 \cdot 10^{-2} M$  à  $2,0 \cdot 10^{-2} M$ .

L'accroissement de la concentration du bromate a, en outre, pour effet d'augmenter sensiblement le  $N_{osc}$ , ainsi que  $\Delta E$ , elle n'influence par contre pas  $\Pi$  d'une manière significative.

#### 4.1.1.4. EFFET DE LA CONCENTRATION DE L'ION CÉRIUM

Dans le domaine de concentrations considéré, la concentration de  $Ce^{4+}$  semble influencer différemment  $\tau_{ind.}$  selon que l'on est en présence de cétones cycliques et aliphatiques. Ainsi pour la cyclohexanone et la cyclopentanone,  $\tau_{ind.}$  augmente avec la concentration du cérium tandis qu'elle diminue pour la butanone et la pentanone-3. L'augmentation de la concentration de  $Ce^{4+}$  se traduit par une diminution du  $N_{osc}$ , tandis que  $\Pi$  et  $\Delta E$  ne subissent presque pas de modifications.

#### 4.1.1.5. EFFET DE LA TEMPÉRATURE

Körös (48) et Blandamer & Morris (49), ont étudié l'effet de la température sur la réaction de Belousov. Ils en ont déduit les énergies d'activation relatives à ce système.

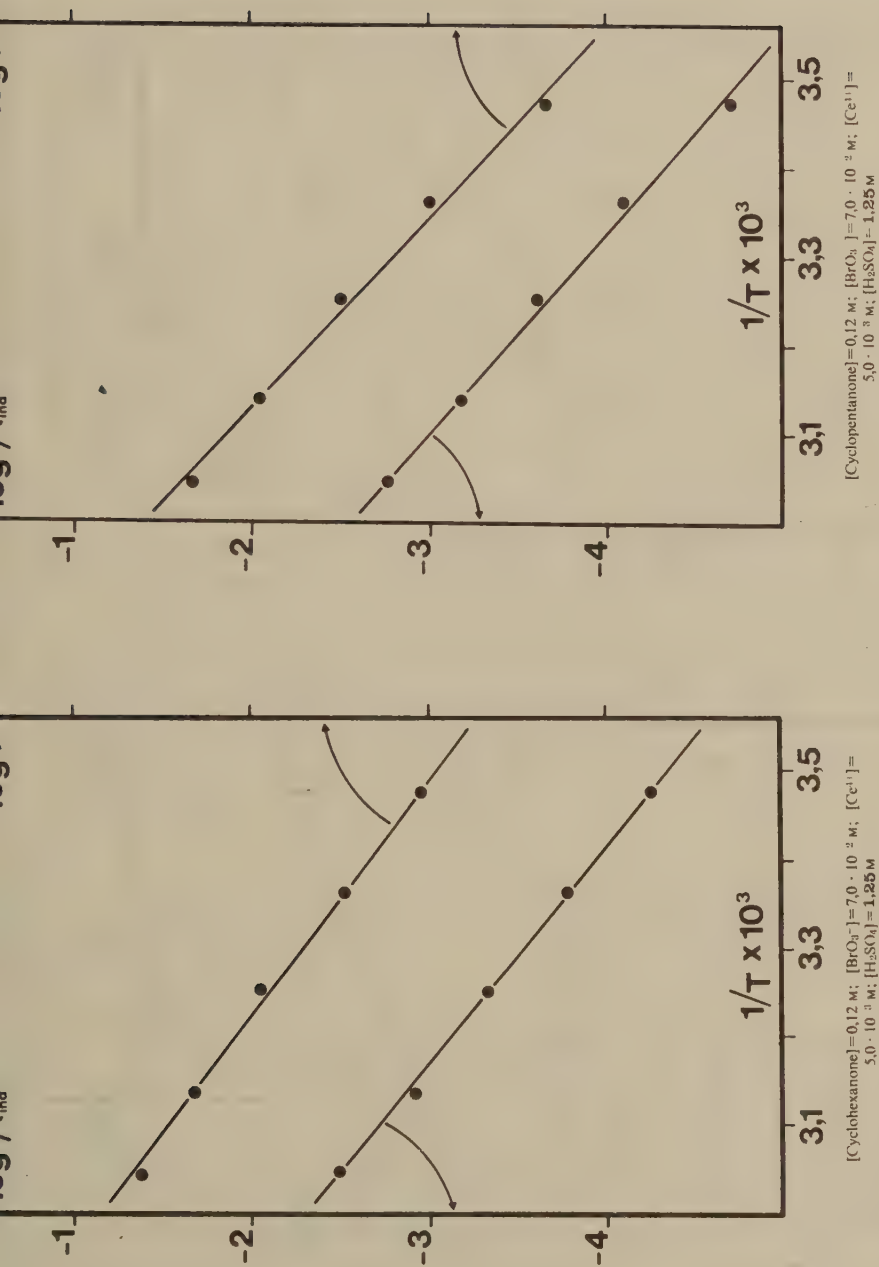
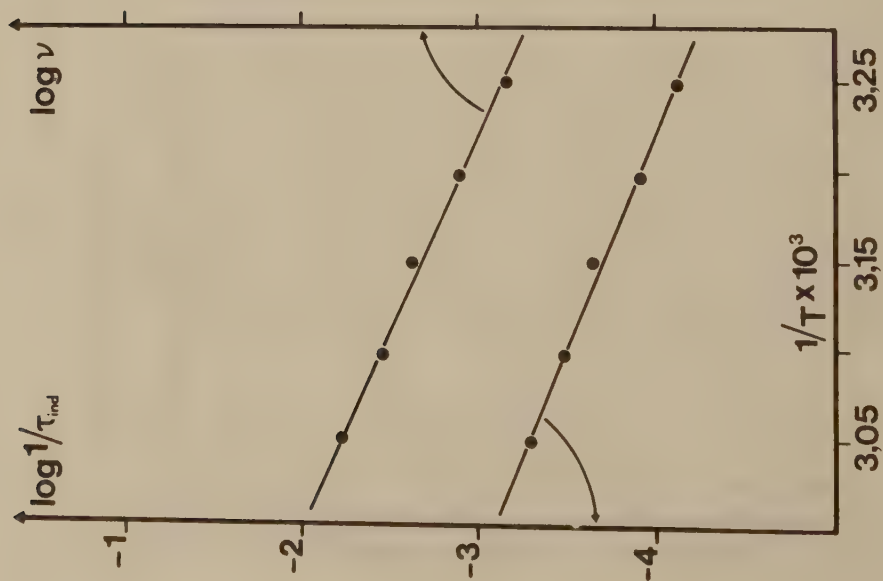
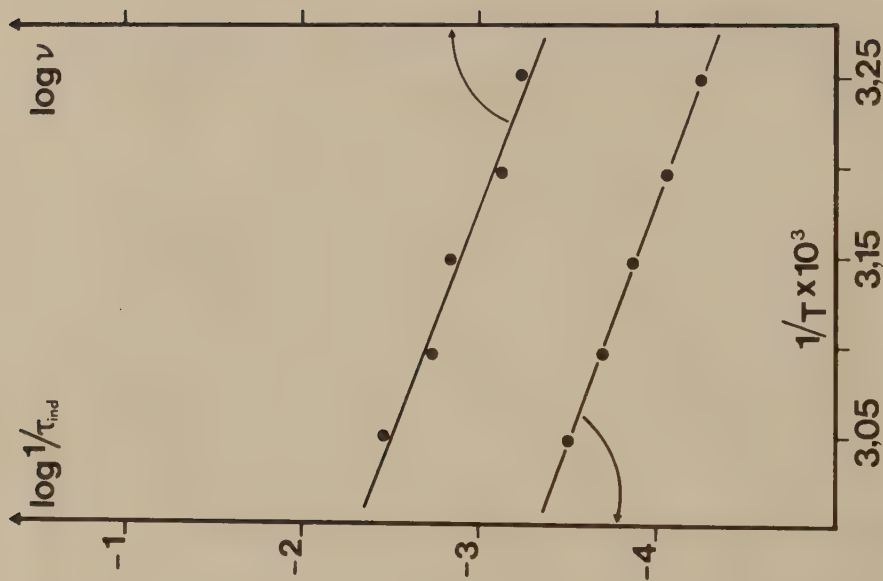


Fig. 5 : Influence de la température sur la période d'induction et la fréquence des oscillations.



Pour notre part, nous avons été amenés à observer l'influence de la température dans le cas de nos quatre cétones. Pour les deux cétones cycliques, nous avons pris les mêmes concentrations de réactifs en faisant varier la température de 15 à 55°; alors que pour les cétones aliphatiques, nous avons choisi une autre gamme de concentrations avec un intervalle de température compris entre 35 et 55°. Chacun des quatre diagrammes (fig. 5 et 6) représente la variation de  $\log 1/\tau_{ind.}$  en fonction de  $1/T$  d'une part et  $\log v$  en fonction de  $1/T$  d'autre part ( $v$  étant la fréquence de la deuxième oscillation). Ces représentations logarithmiques font apparaître, pour chaque système, deux droites : l'une d'elles se rapportant à la "période d'induction" et l'autre au phénomène périodique.

Les deux énergies d'activation  $E_1$  et  $E_2$  pour chaque système (Tableau 3) ont été calculées au moyen de l'équation d'Arrhénius et se rapportent respectivement à  $\tau_{ind.}$  et à l'oscillation proprement dite. Ces énergies d'activation apparentes n'ont pas une attribution bien précise. Cependant, comme nous le verrons plus loin, elles permettent parfois de mettre en évidence un changement de processus ou une complexité de la réaction qui n'aurait pas pu être décelée au premier abord.

|                                | Cétone cyclique  = 0,12 M<br> BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   = 7,0·10 <sup>-2</sup> M;<br> Ce <sup>4+</sup>   = 5,0·10 <sup>-3</sup> M;<br> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   = 1,25 M. |                | Cétone aliphatique  = 0,24M<br> BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>   = 2,0·10 <sup>-2</sup> M;<br> Ce <sup>4+</sup>   = 5,0·10 <sup>-3</sup> M;<br> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   = 1,25 M. |             |
|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
|                                | Cyclohexanone                                                                                                                                                                           | Cyclopentanone | Butanone                                                                                                                                                                                  | 3-Pentanone |
| $E_1$<br> KJmole <sup>-1</sup> | 79,1                                                                                                                                                                                    | 85,0           | 78,3                                                                                                                                                                                      | 70,3        |
| $E_2$<br> KJmole <sup>-1</sup> | 72,9                                                                                                                                                                                    | 88,5           | 86,3                                                                                                                                                                                      | 72,9        |

Tableau 3.

#### 4.2. ETUDE DES SYSTÈMES $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{CYCLOHEXANONE}$ (S1) ET $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{CYCLOPENTANONE}$ (S2)

Des quatre systèmes, décrits plus haut, nous en avons choisi deux, à savoir :  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclohexanone}$  (S1) et  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclopentanone}$  (S2) pour une étude approfondie vis-à-vis des différentes "contraintes" appliquées.

Le choix de ces deux systèmes nous a été dicté, en partie, par le fait que S1 et S2 possèdent une  $\tau_{\text{ind.}}$  bien reproductible et exigent des conditions expérimentales moins drastiques que dans le cas des systèmes impliquant la Butanone ou la 3-Pentanone.

##### 4.2.1. EFFETS DE LA CONCENTRATION DES DIFFÉRENTS RÉACTIFS SUR LE PHÉNOMÈNE OSCILLATOIRE

Nous avons reproduit dans les figures (7 à 22) la variation de  $\log \tau_{\text{ind.}}$  et  $\log \Pi$  ( $\Pi$  = période de la 2ème oscillation) en fonction de la concentration de chaque réactif ( $\text{BrO}_3^-$ , Cétone,  $\text{Ce}^{4+}$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Les mesures étant effectuées à différentes températures. Les résultats montrent que  $\tau_{\text{ind.}}$  et  $\Pi$  se comportent différemment suivant qu'il s'agisse de S1 ou S2. Ceci est d'autant plus évident lorsque  $\tau_{\text{ind.}}$  est fonction de  $|\text{Cétone}|$  ou  $|\text{BrO}_3^-|$  et  $\Pi$  est fonction de  $|\text{BrO}_3^-|$  ou  $|\text{H}_2\text{SO}_4|$ .

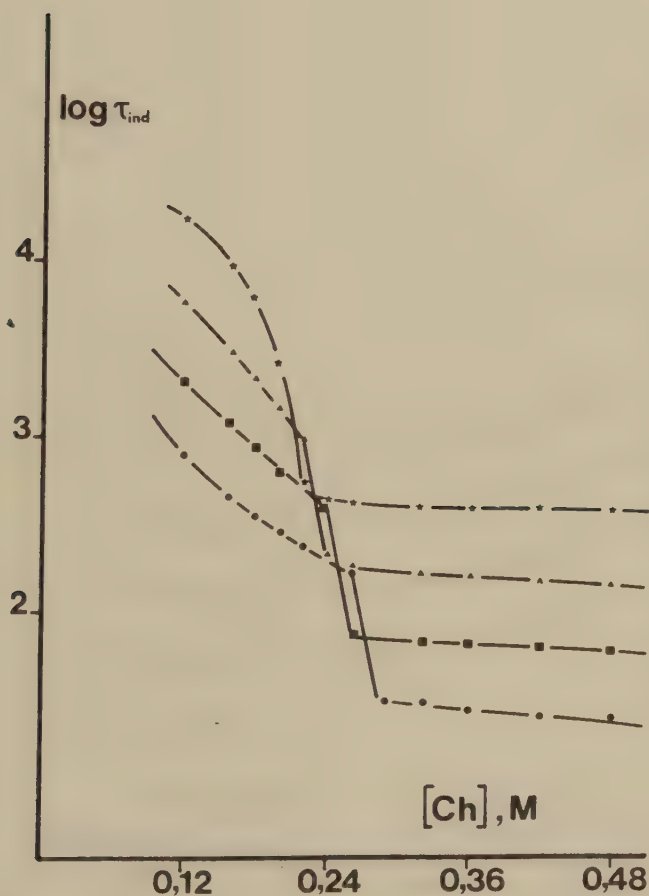


Fig. 7 : Variation de  $\log \tau_{ind}$  en fonction de  $[\text{Cyclohexanone}]$ .  
 Conditions :  $[\text{BrO}_3^-] = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  
 $[\text{Ce}^{4+}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,25 \text{ M}$ .  
 (★)  $15^{\circ}\text{C}$  ; (▲)  $25^{\circ}\text{C}$  ; (■)  $35^{\circ}\text{C}$  ; (●)  $45^{\circ}\text{C}$

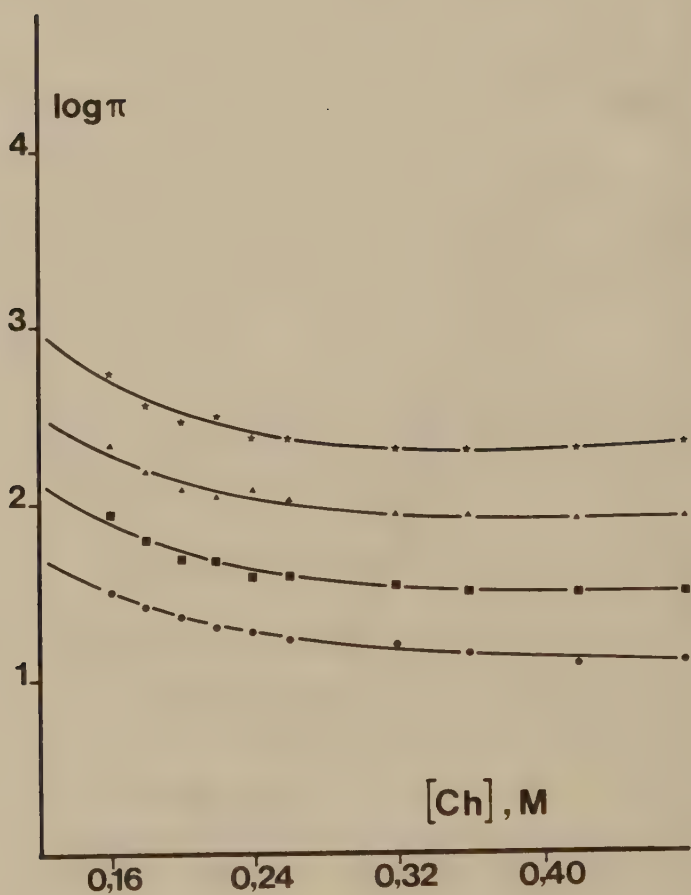


Fig. 8 : Variation de  $\log \Pi$  en fonction de  
|Cyclohexanone|  
Conditions : identiques à celles de  
la Fig. 7.

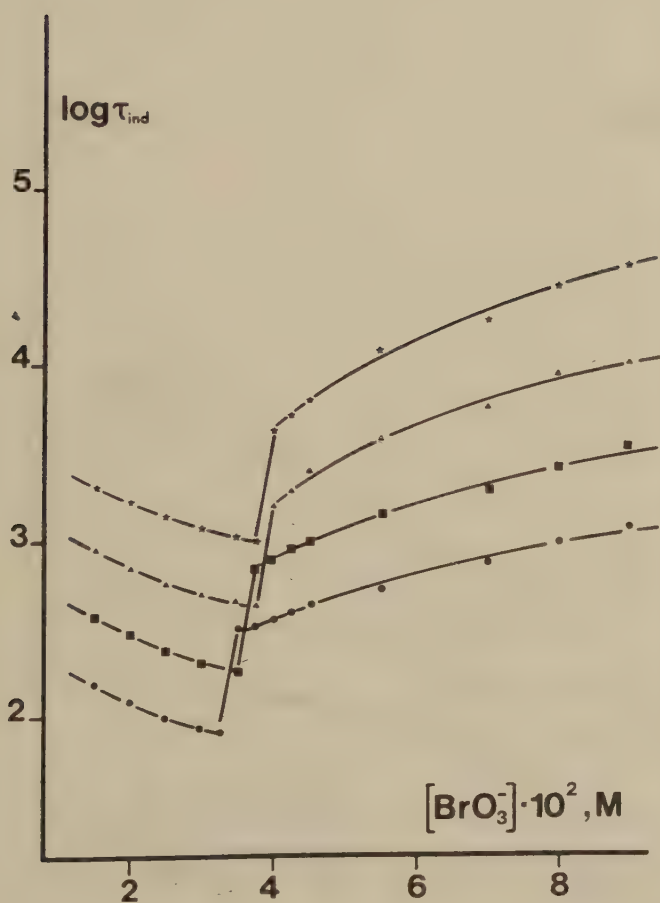


Fig. 9 : Variation de  $\log \tau_{ind}$ . en fonction de  $|\text{BrO}_3^-|$

Conditions : Cyclohexanone = 0,12 M;

$|\text{Ce}^{4+}| = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{M}$ ;  $|\text{H}_2\text{SO}_4| = 1,25 \text{M}$ ;

(★)  $15^\circ\text{C}$  ; (▲)  $25^\circ\text{C}$  ; (■)  $35^\circ\text{C}$  ; (●)  $45^\circ\text{C}$

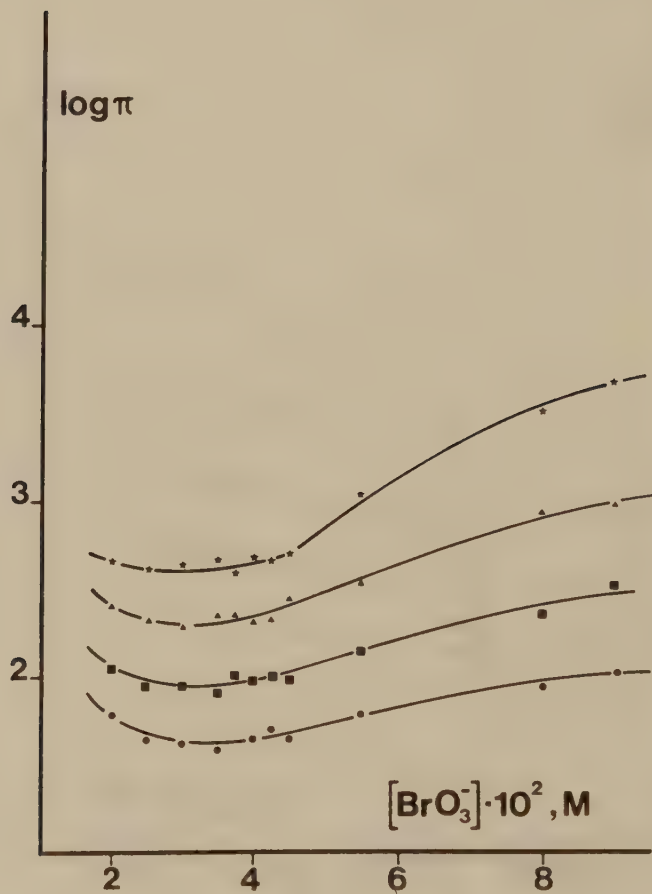


Fig. 10 : Variation de  $\log \Pi$  en fonction de  $[\text{BrO}_3^-]$   
Conditions : identiques à celles de la Fig. 9.

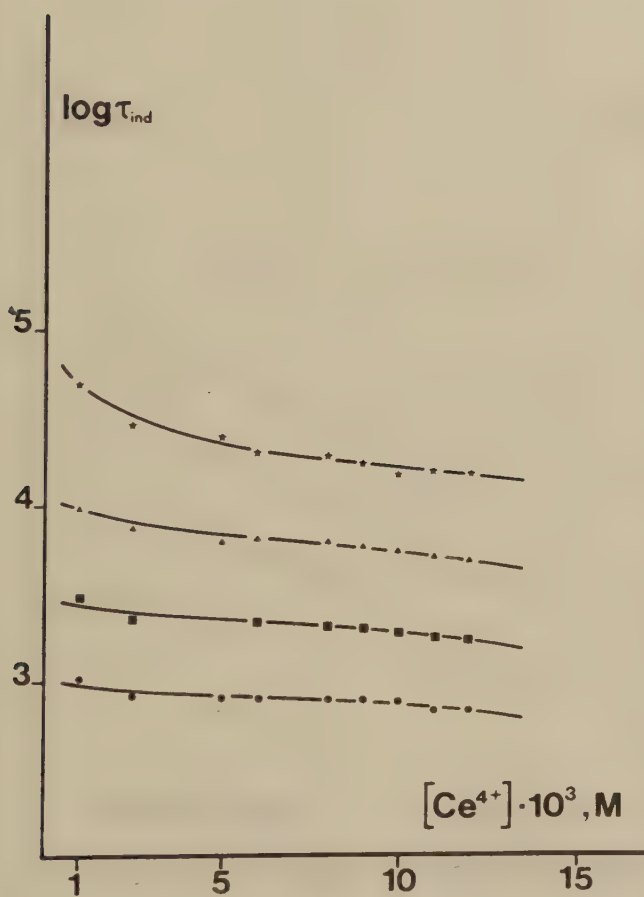


Fig. 11 : Variation de  $\log \tau_{ind}$ . en fonction de  $[Ce^{4+}]$

Conditions :  $[Cyclohexanone] = 0,12 M$ ;

$[BrO_3^-] = 7,0 \cdot 10^{-2} M$ ;  $[H_2SO_4] = 1,25 M$ .

(★) 15°C ; (▲) 25°C ; (■) 35°C ; (●) 45°C

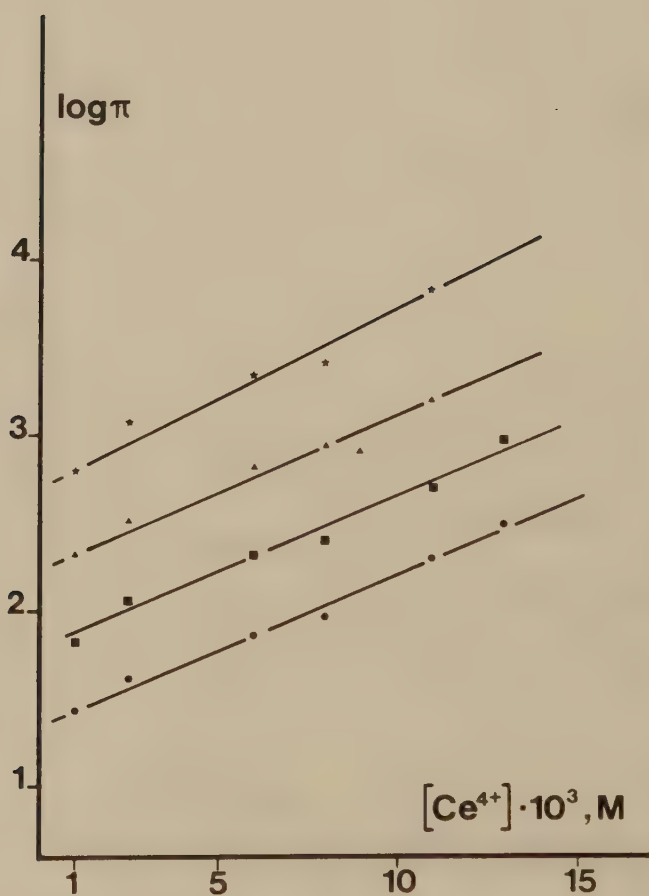


Fig. 12 : Variation de  $\log \Pi$  en fonction de  $[Ce^{4+}]$   
Conditions : identiques à celles de la Fig. 11.

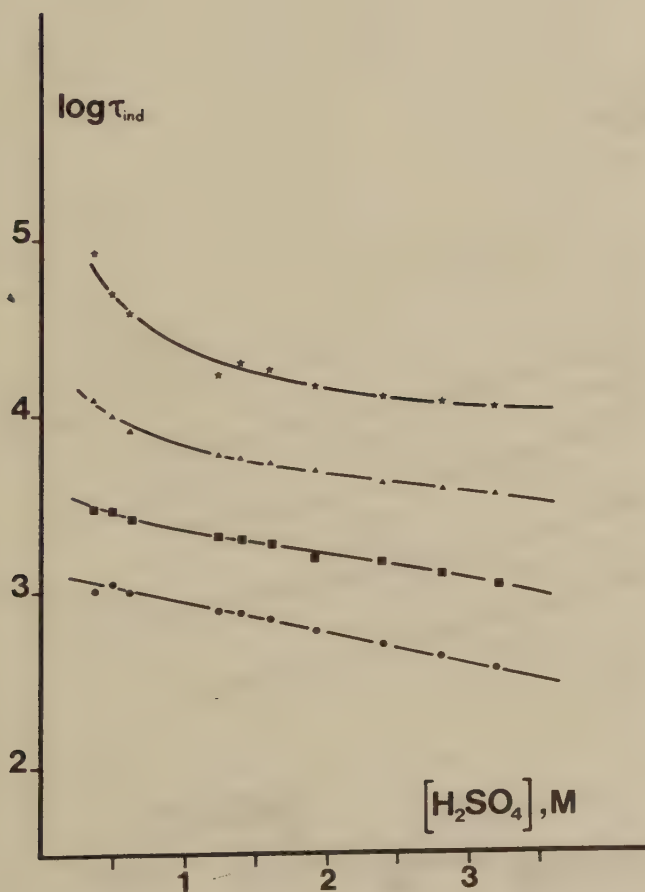


Fig. 13 : Variation de  $\log \tau_{ind}$ . en fonction de  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$

Conditions : Cyclohexanone =  $0,12 \text{ M}$ ;

$[\text{BrO}_3^-] = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;  $[\text{Ce}^{4+}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ .

(★)  $15^\circ\text{C}$  ; (▲)  $25^\circ\text{C}$  ; (■)  $35^\circ\text{C}$  ; (●)  $45^\circ\text{C}$

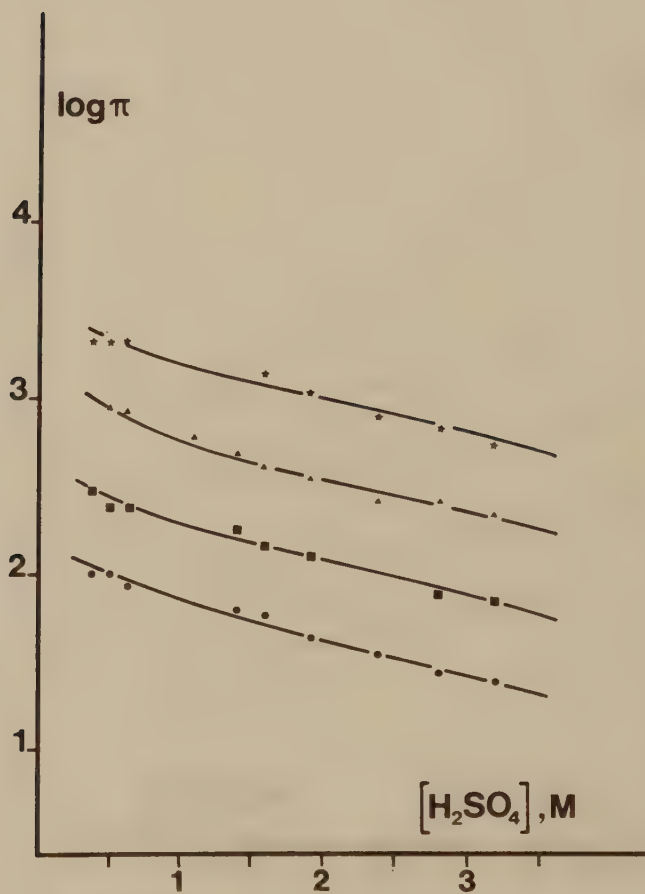


Fig. 14 : Variation de  $\log \pi$  en fonction de  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$   
Conditions : identiques à celles de la Fig. 13.

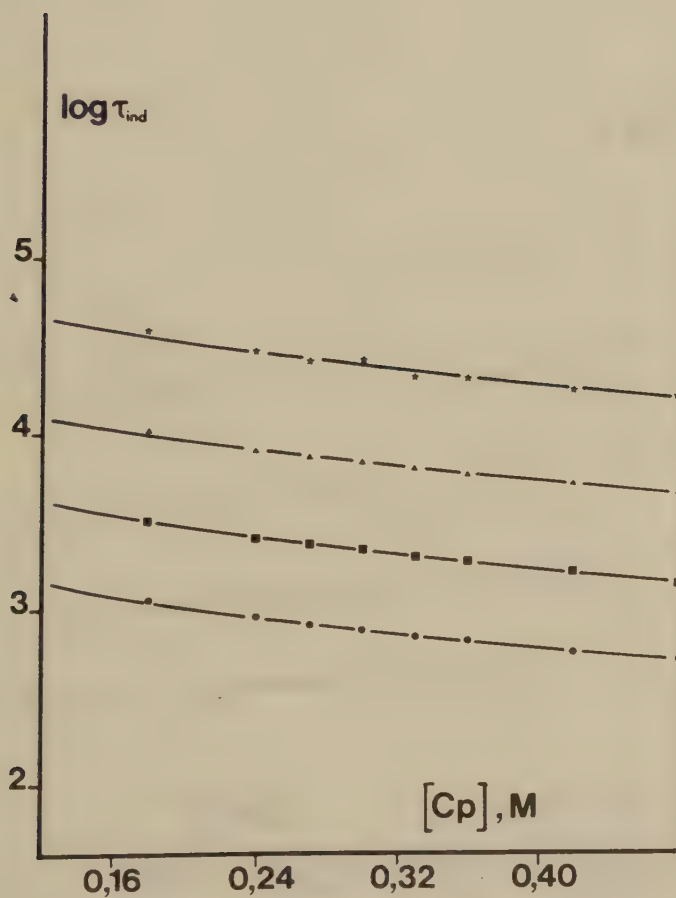


Fig. 15 : Variation de  $\log \tau_{ind}$ . en fonction de  
|Cyclopentanone|

Conditions :  $|\text{BrO}_3^-| = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;

$\text{Ce}^{4+} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $|\text{H}_2\text{SO}_4| = 1,25 \text{ M}$ .

(★) 15°C ; (▲) 25°C ; (■) 35°C ; (●) 45°C

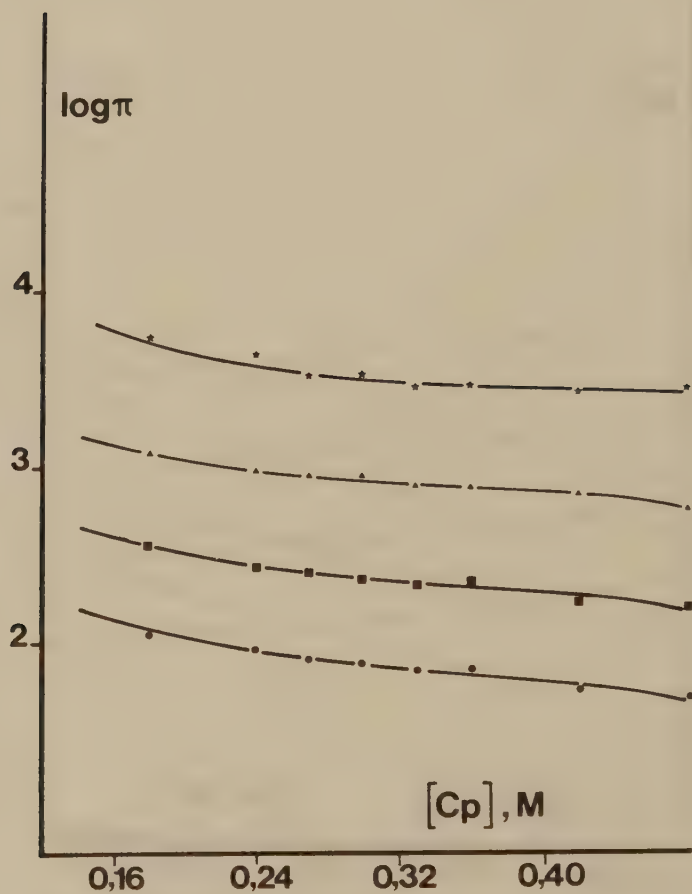


Fig. 16 : Variation de  $\log \Pi$  en fonction de  
|Cyclopentanone|  
Conditions : identiques à celles de  
la Fig. 15.

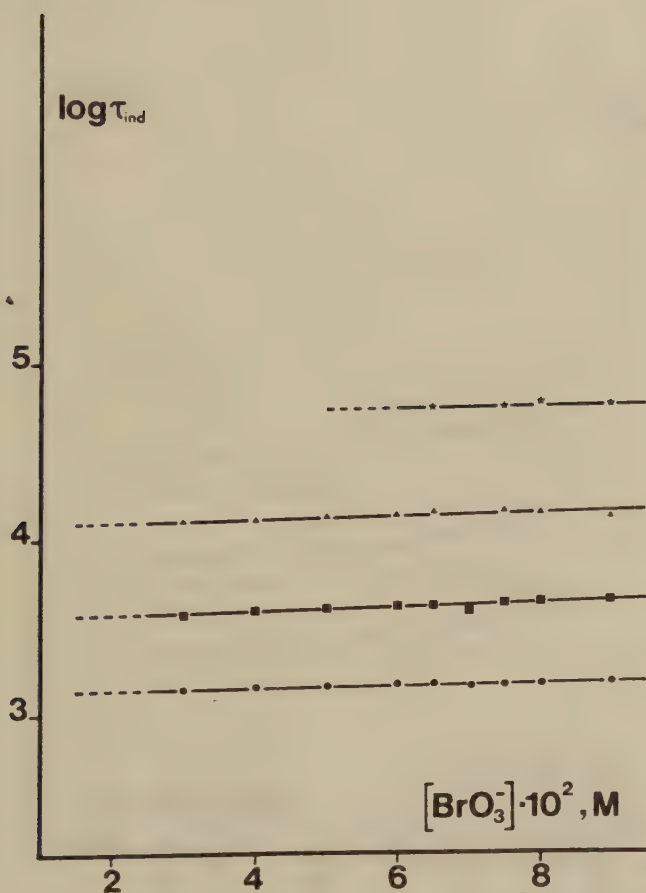


Fig. 17 : Variation de  $\log \tau_{ind.}$  en fonction de  $BrO_3^-$

Conditions : |Cyclopentanone| = 0,12 M;  
 $Ce^{4+}$  =  $5,0 \cdot 10^{-3} M$ ;  $H_2SO_4$  = 1,25 M.

(★) 15°C ; (▲) 25°C ; (■) 35°C ; (●) 45°C

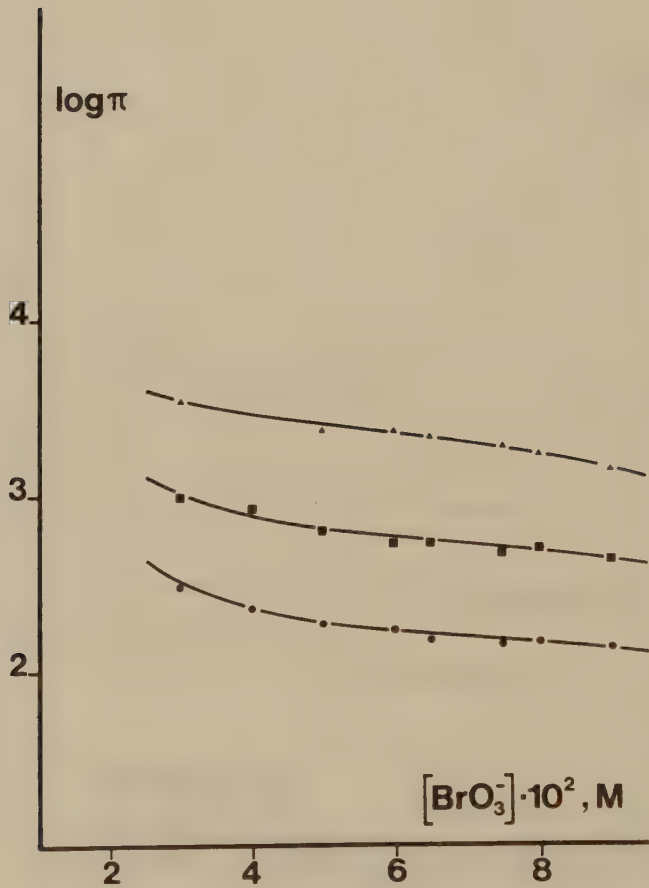


Fig. 18 : Variation de  $\log \pi$  en fonction de  $[\text{BrO}_3^-]$   
Conditions : identiques à celles de la Fig. 17.

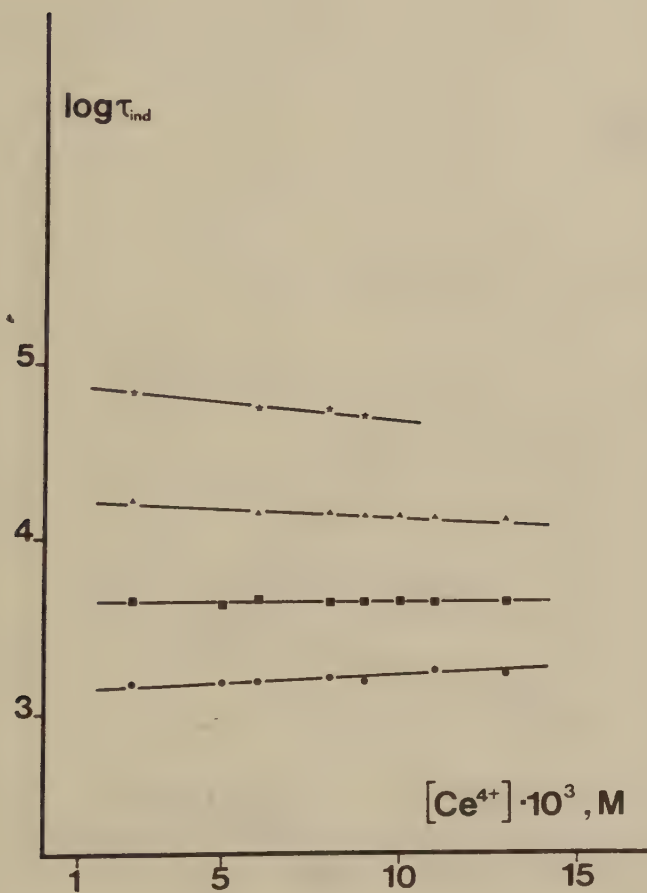


Fig. 19 : Variation de  $\log \tau_{ind}$  en fonction de

$|Ce^{4+}|$

Conditions :  $|Cyclopentanone| = 0,12 M$ ;

$|BrO_3^-| = 7,0 \cdot 10^{-2} M$ ;  $|H_2SO_4| = 1,25 M$ .

(★) 15°C ; (▲) 25°C ; (■) 35°C ; (●) 45°C

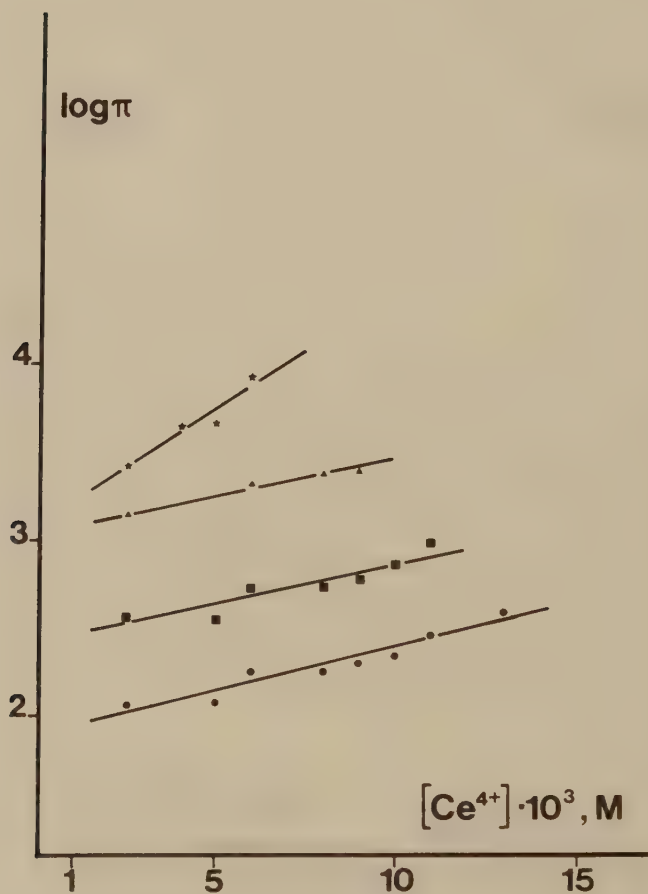


Fig. 20 : Variation de  $\log \Pi$  en fonction de  $[Ce^{4+}]$

Conditions : identiques à celles de la Fig. 19.

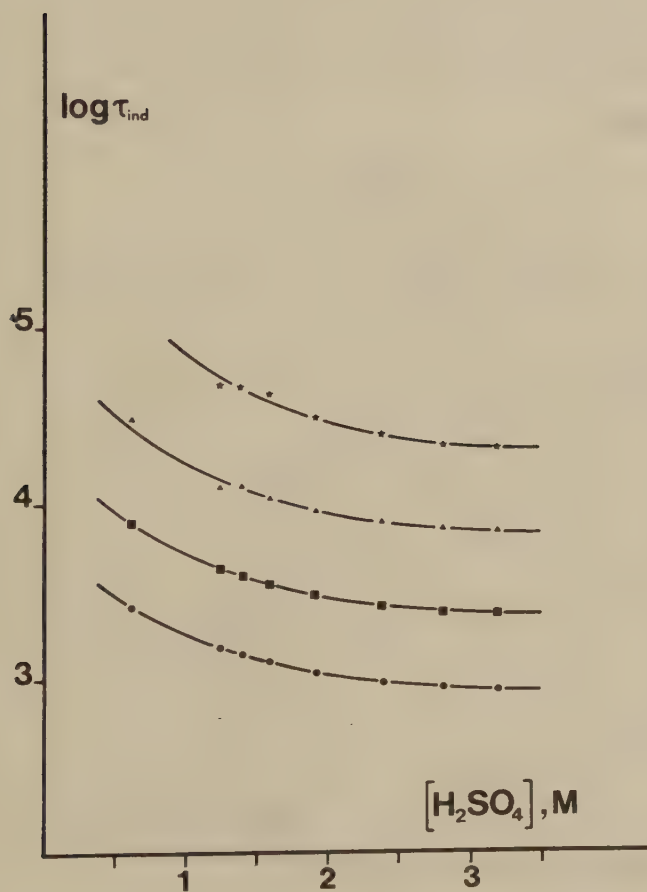


Fig. 21 : Variation de  $\log \tau_{ind}$  en fonction de  $[H_2SO_4]$

Conditions :  $[Cyclopentanone] = 0,12$  M;

$[BrO_3^-] = 7,0 \cdot 10^{-2}$  M;  $[Ce^{4+}] = 5,0 \cdot 10^{-3}$  M.

(★) 15°C ; (▲) 25°C ; (■) 35°C ; (●) 45°C.

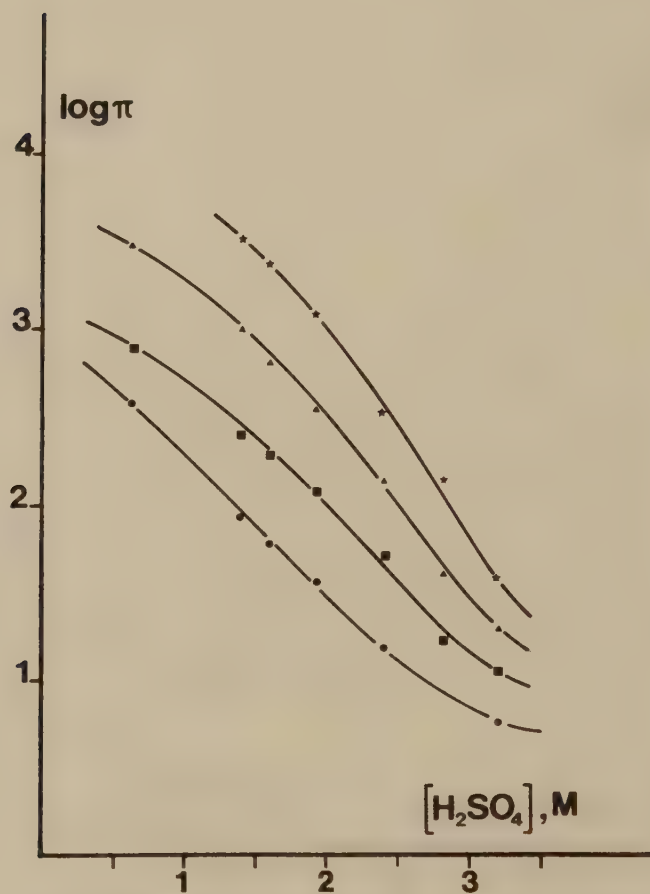


Fig. 22 : Variation de  $\log \pi$  en fonction de  $[H_2SO_4]$   
Conditions : identiques à celles de la Fig. 21.

Le fait le plus saillant, comme nous pouvons le voir (Fig. 7 et 9) est le comportement de  $\tau_{ind.}$  dans S1 qui est tout à fait remarquable lorsque l'on fait varier la concentration de la cyclohexanone ou du  $\text{BrO}_3^-$ . Il se trouve que l'allure de  $\tau_{ind.}$  change subitement pour un certain rapport de concentration  $\alpha$  défini par :

$$\alpha = \frac{[\text{BrO}_3^-]_0}{[\text{Cyclohexanone}]_0}$$

qui varie légèrement avec la température (fig. 23) (Tableau 4).

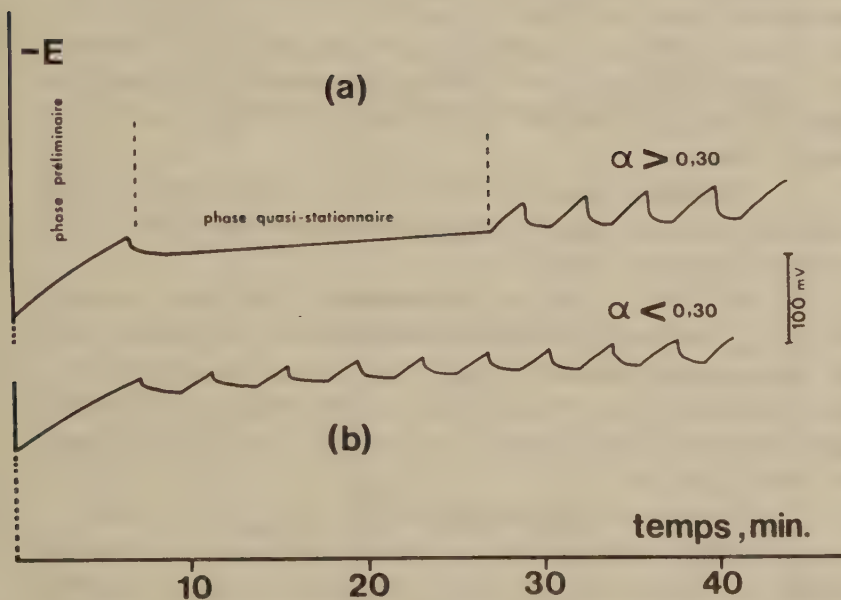


Fig. 23 : Comportement de  $\tau_{ind.}$  du système S1.

Conditions :  $[\text{Cyclohexanone}] = 0,12 \text{ M}$ ;

$[\text{Ce}^{4+}] = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,25 \text{ M}$ ;  $\theta = 25^\circ\text{C}$ .

a) :  $[\text{BrO}_3^-] = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ; b)  $[\text{BrO}_3^-] = 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ .

| Température<br>°C | $\alpha$ |
|-------------------|----------|
| 15                | 0,32     |
| 25                | 0,30     |
| 35                | 0,29     |
| 45                | 0,27     |

Tableau 4.

Ainsi, pour  $\alpha > 0,30$  à  $25^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau_{\text{ind.}}$  est similaire à celle observée par Degn (50) dans la réaction de B.Z., puisqu'elle est caractérisée en premier lieu par une phase "préliminaire", où la concentration du  $\text{Ce}^{4+}$  diminue rapidement, puis par une phase "quasi-stationnaire" où le rapport  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  ne varie que faiblement.

Cependant, pour  $\alpha < 0,30$  la phase quasi-stationnaire disparaît et, les oscillations débutent aussitôt après la phase préliminaire (Fig. 23).

Par contre, pour S2 ce phénomène n'est point observé :  $\tau_{\text{ind.}}$  varie d'une manière monotone avec la concentration de la cyclopentanone et du  $\text{BrO}_3^-$  (Fig. 15 et 17). Signalons, par ailleurs, qu'il n'existe pas pour S2 de séparation nette entre "la phase préliminaire" et la phase "quasi-stationnaire" (Voir fig. 3).

Quant aux autres grandeurs ( $\Delta E$  et  $N_{\text{osc.}}$ ), l'effet des différents réactifs est le même que ce qui a été signalé auparavant (paragraphe 4.1.1.). Remarquons que le plus grand nombre d'oscillations est obtenu avec le système S1. Ainsi, pour la composition suivante :

$$\begin{aligned}
 |\text{Cyclohexanone}| &= 0,12 \text{ M} \\
 |\text{BrO}_3^-| &= 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ M} \\
 |\text{Ce}^{4+}| &= 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ M} \\
 |\text{H}_2\text{SO}_4| &= 0,15 \text{ M} \qquad \theta = 35^{\circ}\text{C}
 \end{aligned}$$

nous avons observé 265 oscillations durant près de 20 heures :

#### 4.2.2. EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR $\tau_{\text{ind.}}$ ET $\nu$ EN FONCTION DE

##### LA COMPOSITION DES SYSTÈMES S1 ET S2.

Nous avons étudié l'influence de la température sur  $\tau_{\text{ind.}}$  et  $\nu$  ( $\nu = \frac{1}{\pi}$ ). Dans l'intervalle de température considéré (15 à 45°C), nous avons trouvé que, en général,  $\log \frac{1}{\tau_{\text{ind.}}}$  et  $\log \nu$  sont des fonctions linéaires de  $\frac{1}{T}$  et nous en avons déduit les énergies d'activation apparentes  $E_1$  et  $E_2$  (définies plus haut) en fonction de la composition de chaque système (tableaux 5 à 12).

| Cyclohexanone<br>[Mole/l]                                                                                                                              | $E_1$<br>[KJMole <sup>-1</sup> ] | $E_2$<br>[KJMole <sup>-1</sup> ] |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 0,12                                                                                                                                                   | 79,1                             | 72,9                             |
| 0,16                                                                                                                                                   | 76,3                             | 71,8                             |
| 0,18                                                                                                                                                   | 71,5                             | 67,4                             |
| 0,20                                                                                                                                                   | 60,0                             | 63,7                             |
| 0,22                                                                                                                                                   | ----                             | 68,0                             |
| 0,24                                                                                                                                                   | ----                             | 67,2                             |
| 0,26                                                                                                                                                   | ----                             | 67,5                             |
| 0,32                                                                                                                                                   | 66,1                             | 65,2                             |
| 0,36                                                                                                                                                   | 68,1                             | 68,2                             |
| 0,42                                                                                                                                                   | 67,9                             | 70,2                             |
| 0,48                                                                                                                                                   | 69,7                             | 73,1                             |
| Conditions : $\text{BrO}_3^-$ : $7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ;<br>$\text{Ce}^{4+}$ : $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;<br>$\text{H}_2\text{SO}_4$ : 1,25 M. |                                  |                                  |

Tableau 5.

| $\text{BrO}_3^-$<br>[Mole/l]                                                                                        | $E_1$<br>[KJMole $^{-1}$ ] | $E_2$<br>[KJMole $^{-1}$ ] |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| $2,00 \cdot 10^{-2}$                                                                                                | 66,1                       | 51,3                       |
| $2,50 \cdot 10^{-2}$                                                                                                | 67,4                       | 59,5                       |
| $3,00 \cdot 10^{-2}$                                                                                                | 66,0                       | 59,5                       |
| $3,50 \cdot 10^{-2}$                                                                                                | ----                       | 65,0                       |
| $3,75 \cdot 10^{-2}$                                                                                                | ----                       | 66,5                       |
| $4,00 \cdot 10^{-2}$                                                                                                | 61,6                       | 60,8                       |
| $4,25 \cdot 10^{-2}$                                                                                                | 64,5                       | 57,5                       |
| $4,50 \cdot 10^{-2}$                                                                                                | 69,9                       | 63,1                       |
| $5,50 \cdot 10^{-2}$                                                                                                | 78,3                       | 72,6                       |
| $7,00 \cdot 10^{-2}$                                                                                                | 79,1                       | 72,9                       |
| $8,00 \cdot 10^{-2}$                                                                                                | 87,0                       | 93,0                       |
| $9,00 \cdot 10^{-2}$                                                                                                | 84,8                       | 95,8                       |
| Conditions : Cyclohexanone : 0,12 M<br>$\text{Ce}^{4+}$ : $5 \cdot 10^{-3}$ M;<br>$\text{H}_2\text{SO}_4$ : 1,25 M. |                            |                            |

Tableau 6.

| $\text{Ce}^{4+}$<br> Mole/l                                                                                            | $E_1$<br> KJMole $^{-1}$ | $E_2$<br> KJMole $^{-1}$ |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $1,0 \cdot 10^{-3}$                                                                                                    | 98,1                     | 80,8                     |
| $2,5 \cdot 10^{-3}$                                                                                                    | 88,3                     | 88,2                     |
| $5,0 \cdot 10^{-3}$                                                                                                    | 79,1                     | 72,9                     |
| $6,0 \cdot 10^{-3}$                                                                                                    | 81,7                     | 86,5                     |
| $8,0 \cdot 10^{-3}$                                                                                                    | 81,2                     | 85,4                     |
| $9,0 \cdot 10^{-3}$                                                                                                    | 79,7                     | 82,2                     |
| $1,0 \cdot 10^{-2}$                                                                                                    | 77,4                     | 75,3                     |
| $2,0 \cdot 10^{-2}$                                                                                                    | 78,8                     | 89,7                     |
| Conditions : Cyclohexanone : 0,12 M;<br>$\text{BrO}_3^-$ : $7,0 \cdot 10^{-2}$ M;<br>$\text{H}_2\text{SO}_4$ : 1,25 M. |                          |                          |

Tableau 7.

| $\text{H}_2\text{SO}_4$<br> Mole/l                                                                                                         | $E_1$<br> KJMole <sup>-1</sup> | $E_2$<br> KJMole <sup>-1</sup> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0,38                                                                                                                                       | 113,1                          | 74,7                           |
| 0,50                                                                                                                                       | 97,3                           | 79,7                           |
| 0,63                                                                                                                                       | 86,3                           | 82,8                           |
| 1,25                                                                                                                                       | 79,1                           | 72,9                           |
| 1,40                                                                                                                                       | 82,2                           | 85,1                           |
| 1,60                                                                                                                                       | 81,5                           | 84,5                           |
| 1,93                                                                                                                                       | 81,8                           | 81,1                           |
| 2,40                                                                                                                                       | 81,7                           | 79,2                           |
| 2,83                                                                                                                                       | 84,8                           | 82,6                           |
| 3,20                                                                                                                                       | 87,5                           | 79,0                           |
| Conditions : Cyclohexanone : 0,12 M;<br>$\text{BrO}_3^-$ : $7 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ;<br>$\text{Ce}^{4+}$ : $5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ . |                                |                                |

Tableau 8.

| Cyclopentanone<br> Mole/l                                                                                                                                    | E <sub>1</sub><br> KJMole <sup>-1</sup> | E <sub>2</sub><br> KJMole <sup>-1</sup> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| 0,12                                                                                                                                                         | 86,9                                    | 92,0                                    |
| 0,18                                                                                                                                                         | 89,5                                    | 97,7                                    |
| 0,24                                                                                                                                                         | 88,5                                    | 97,6                                    |
| 0,27                                                                                                                                                         | 87,3                                    | 94,7                                    |
| 0,30                                                                                                                                                         | 88,9                                    | 98,2                                    |
| 0,33                                                                                                                                                         | 86,3                                    | 94,4                                    |
| 0,36                                                                                                                                                         | 86,9                                    | 94,6                                    |
| 0,42                                                                                                                                                         | 86,8                                    | 98,9                                    |
| 0,48                                                                                                                                                         | 87,1                                    | 101,8                                   |
| Conditions : BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> : 7·10 <sup>-2</sup> M;<br>Ce <sup>4+</sup> : 5,0·10 <sup>-3</sup> M;<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 1,25 M. |                                         |                                         |

Tableau 9.

| $\text{BrO}_3^-$<br> Mole/l                                                                                             | $E_1$<br> KJMole $^{-1}$ | $E_2$<br> KJMole $^{-1}$ |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $3,00 \cdot 10^{-2}$                                                                                                    | 87,3                     | 95,1                     |
| $4,00 \cdot 10^{-2}$                                                                                                    | 87,0                     | 96,5                     |
| $5,00 \cdot 10^{-2}$                                                                                                    | 86,9                     | 99,3                     |
| $6,00 \cdot 10^{-2}$                                                                                                    | 88,5                     | 100,5                    |
| $6,50 \cdot 10^{-2}$                                                                                                    | 92,4                     | 99,5                     |
| $7,00 \cdot 10^{-2}$                                                                                                    | 86,9                     | 92,0                     |
| $7,50 \cdot 10^{-2}$                                                                                                    | 92,6                     | 95,3                     |
| $8,00 \cdot 10^{-2}$                                                                                                    | 92,6                     | 102,5                    |
| $9,00 \cdot 10^{-2}$                                                                                                    | 91,0                     | 91,6                     |
| Conditions : Cyclopentanone : 0,12 M;<br>$\text{Ce}^{4+}$ : $5,0 \cdot 10^{-3}$ M;<br>$\text{H}_2\text{SO}_4$ : 1,25 M. |                          |                          |

Tableau 10.

| $\text{Ce}^{4+}$<br> Mole/l                                                                                             | $E_1$<br> KJMole $^{-1}$ | $E_2$<br> KJMole $^{-1}$ |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| $2,5 \cdot 10^{-3}$                                                                                                     | 97,8                     | 80,7                     |
| $5,0 \cdot 10^{-3}$                                                                                                     | 86,9                     | 92,0                     |
| $6,0 \cdot 10^{-3}$                                                                                                     | 90,2                     | 98,8                     |
| $8,0 \cdot 10^{-3}$                                                                                                     | 89,8                     | 100,0                    |
| $9,0 \cdot 10^{-3}$                                                                                                     | 86,3                     | 98,7                     |
| Conditions : Cyclopentanone : 0,12 M;<br>$\text{BrO}_3^-$ : $7,0 \cdot 10^{-2}$ M;<br>$\text{H}_2\text{SO}_4$ : 1,25 M. |                          |                          |

Tableau 11.

| $\text{H}_2\text{SO}_4$<br> Mole/l                                                                                              | $E_1$<br> KJMole $^{-1}$ | $E_2$<br> KJMole $^{-1}$ |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 0,63                                                                                                                            | 96,9                     | 81,6                     |
| 1,25                                                                                                                            | 86,9                     | 92,0                     |
| 1,40                                                                                                                            | 89,1                     | 93,1                     |
| 1,60                                                                                                                            | 89,0                     | 93,0                     |
| 1,93                                                                                                                            | 85,0                     | 87,7                     |
| 2,40                                                                                                                            | 82,9                     | 76,8                     |
| 2,83                                                                                                                            | 81,3                     | 57,1                     |
| 3,20                                                                                                                            | 81,7                     | 47,2                     |
| Conditions : Cyclopentanone : 0,12 M;<br>$\text{BrO}_3^-$ : $7,0 \cdot 10^{-2}$ M;<br>$\text{Ce}^{4+}$ : $5,0 \cdot 10^{-3}$ M. |                          |                          |

Tableau 12.

Des résultats obtenus, il ressort que  $E_1$  et  $E_2$  varient d'une manière plus ou moins importante avec la composition du système et cela se produit aussi bien avec S1 qu'avec S2. Cependant, les variations en fonction de la cétone et du bromate sont beaucoup plus marquées dans le système impliquant la cyclohexanone.

Mais le fait le plus notable, en ce qui concerne S1, est que pour l'intervalle :

$$0,27 \leq \alpha \leq 0,32$$

$\log \frac{1}{\tau_{\text{ind.}}}$  n'est plus une fonction linéaire de  $\frac{1}{T}$  : il se produit une cassure de la droite  $\log \frac{1}{\tau_{\text{ind.}}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$  et l'on se trouve en présence de deux demi-droites correspondant chacune à un domaine de température donné (Fig. 24).

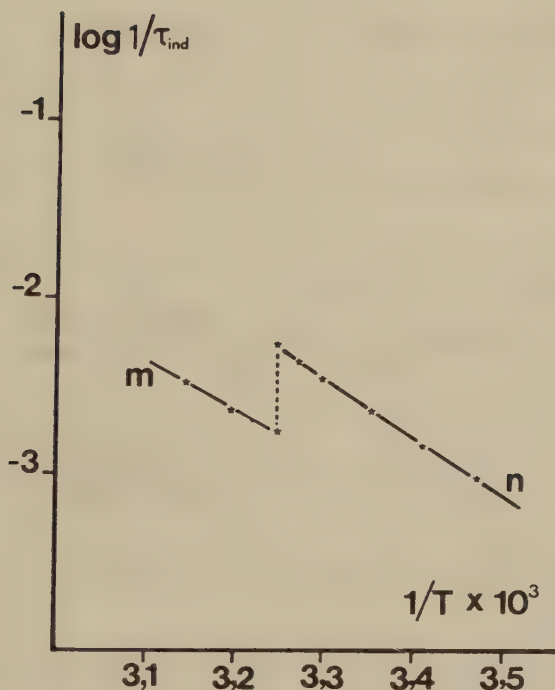


Fig. 24 : Variation de  $\log 1/\tau_{ind}$  en fonction de la température dans le système S1.

Conditions :  $|\text{Cyclohexanone}| = 0,12\text{M}$ ;  
 $|\text{BrO}_3^-| = 3,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;  $|\text{Ce}^{4+}| = 5,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ;  
 $|\text{H}_2\text{SO}_4| = 1,25 \text{ M}$ .

La demi-droite (m) correspond aux valeurs de  $\tau_{ind}$ , qui comprend la phase préliminaire et la phase quasi-stationnaire alors que la demi-droite (n) se rapporte à  $\tau_{ind}$ , qui ne contient que la phase préliminaire.

Au point critique (à  $T = 308^\circ\text{K}$ ) on observe après la phase préliminaire une oscillation unique suivie par la phase quasi-stationnaire (Fig. 25).

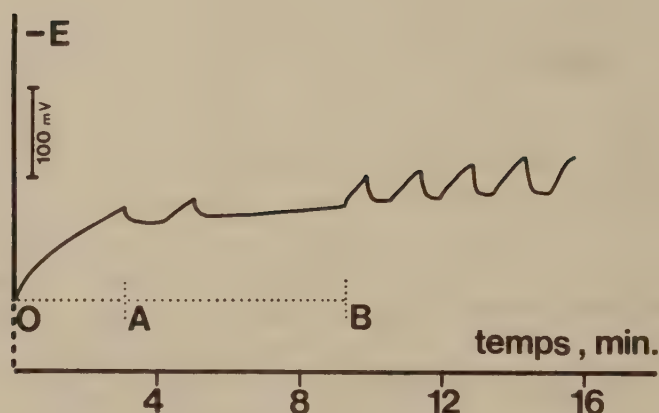


Fig. 25 : Oscillations potentiométriques du système Sl.

Conditions :  $|\text{Cyclohexanone}| = 0,12\text{M}$ ;  
 $|\text{BrO}_3^-| = 3,5 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;  $|\text{Ce}^{4+}| = 5,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ;  
 $|\text{H}_2\text{SO}_4| = 1,25\text{ M}$ .  $T = 308^\circ\text{K}$

- Si l'on prend pour  $\tau_{\text{ind.}}$  la longueur oA, cette valeur se trouvera sur la demi-droite (n). (Fig. 24).
- Si, par contre, on prend  $\tau_{\text{ind.}} = \text{oB}$ , le point sera situé sur la demi-droite (m). (Fig. 24).

#### 4.2.3. NATURE ET EFFET DU DERNIER RÉACTIF INTRODUIT DANS CHAQUE SYSTÈME SUR $\tau_{\text{IND.}}$

Nous avons observé que pour ces réactions chimiques oscillantes, la NATURE du dernier réactif ainsi que le temps ( $t_{\text{adj.}}$ ) qui s'écoule avant qu'il ne soit ajouté au mélange des deux autres influencent plus ou moins le phénomène oscillatoire et en particulier  $\tau_{\text{ind.}}$ . Pour chacun des deux systèmes étudiés, nous avons considéré les trois possibilités qui peuvent se présenter :

Mélange :

Dernier réactif ajouté :

- |                     |   |                  |                  |
|---------------------|---|------------------|------------------|
| a) $\text{Ce}^{4+}$ | + | Cétone           | $\text{BrO}_3^-$ |
| b) $\text{Ce}^{4+}$ | + | $\text{BrO}_3^-$ | Cétone           |
| c) $\text{BrO}_3^-$ | + | Cétone           | $\text{Ce}^{4+}$ |

Conditions :  $|\text{Cétone}| = 0,12 \text{ M};$

$|\text{BrO}_3^-| = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ M};$   $|\text{Ce}^{4+}| = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M};$

$|\text{H}_2\text{SO}_4| = 1,25 \text{ M}.$  Température =  $35^\circ\text{C}.$

Dans le cas (a), on constate une augmentation de  $\tau_{\text{ind.}}$  avec  $t_{\text{adj.}}$  et une diminution de  $N_{\text{osc.}}$  pour le système impliquant la cyclohexanone (Tableau 13).

| $t_{\text{adj.}}$<br>(heures) | $\tau_{\text{ind.}}$<br>(minutes) | $N_{\text{osc.}}$ |
|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------|
| 0,0                           | 34,0                              | 16                |
| 3,0                           | 37,5                              | 13                |
| 5,0                           | 44,1                              | 9                 |
| 8,0                           | 48,8                              | 7                 |
| 18,0                          | 65,3                              | 5                 |

Tableau 13.

Influence du  $t_{\text{adj.}}$  du  $\text{BrO}_3^-$  sur  $\tau_{\text{ind.}}$  et  $N_{\text{osc.}}$   
dans le système  $\text{Ce}^{4+}/\text{BrO}_3^-/\text{Cyclohexanone}.$

En revanche, avec la cyclopentanone,  $\tau_{\text{ind.}}$  et  $N_{\text{osc.}}$  ne sont que très faiblement influencés lorsque  $t_{\text{adj.}}$  augmente (Tableau 14).

| $t_{adj.}$<br>(heures) | $\tau_{ind.}$<br>(minutes) | $N_{osc.}$ |
|------------------------|----------------------------|------------|
| 0,0                    | 68,0                       | 29         |
| 4,0                    | 58,1                       | 27         |
| 5,0                    | 59,7                       | 27         |
| 7,0                    | 57,7                       | 26         |
| 18,0                   | 60,6                       | 25         |

Tableau 14.

Influence du  $t_{adj.}$  du  $BrO_3^-$  sur  $\tau_{ind.}$  et  $N_{osc.}$   
dans le système  $Ce^{4+}/BrO_3^-/Cyclopentanone$ .

Cela s'explique par le fait que la réactivité de la cyclohexanone, vis-à-vis du  $Ce^{4+}$ , est beaucoup plus grande que celle de la cyclopentanone, comme le montre l'étude cinétique que nous avons entreprise (voir paragraphe 4.4.). Ainsi, lorsque  $BrO_3^-$  est introduit dans un mélange de cétone et de  $Ce^{4+}$  préparée depuis un certain temps, la concentration des deux cétones aura changé d'une manière différente. Leur différence de réactivité aura, en effet, eu pour conséquence de diminuer beaucoup plus la quantité de cyclohexanone et par suite de perturber davantage la composition du système que dans le cas de la cyclopentanone.

Dans le cas (b), on n'observe pratiquement aucune modification des paramètres pour aucun des deux systèmes. Nous n'avons ainsi remarqué aucun changement de  $\tau_{ind.}$  ou de  $N_{osc.}$  même après avoir attendu 6 heures avant d'ajouter la cyclohexanone ou la cyclopentanone. Il importe donc d'amorcer une réaction oscillante en ajoutant en dernier lieu le réducteur organique pour éviter des erreurs dans les valeurs des différents paramètres.

C'est de loin le cas (c) qui influence le plus le phénomène oscillatoire.

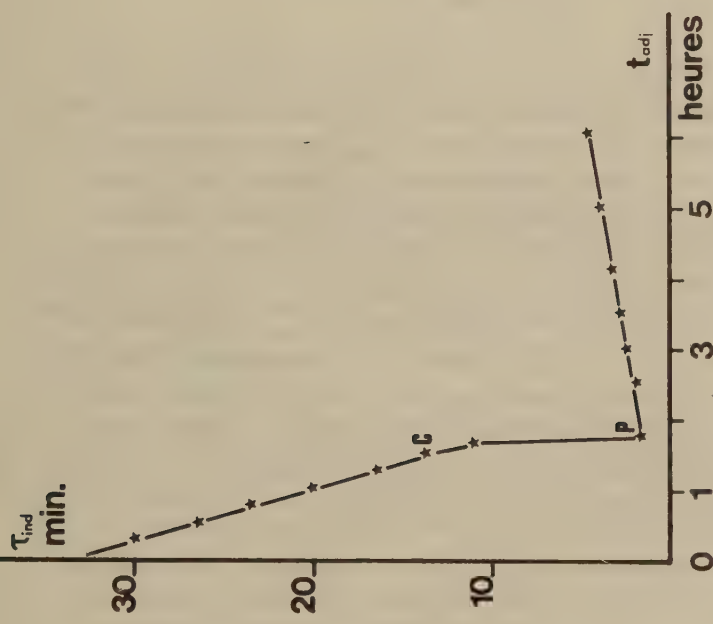


Fig. 26 : Variation de  $\tau_{ind.}$  en fonction du  $t_{adj.}$  du  $Ce^{4+}$  pour  $BrO_3^-/Ce^{4+}$ /Cyclohexanone.

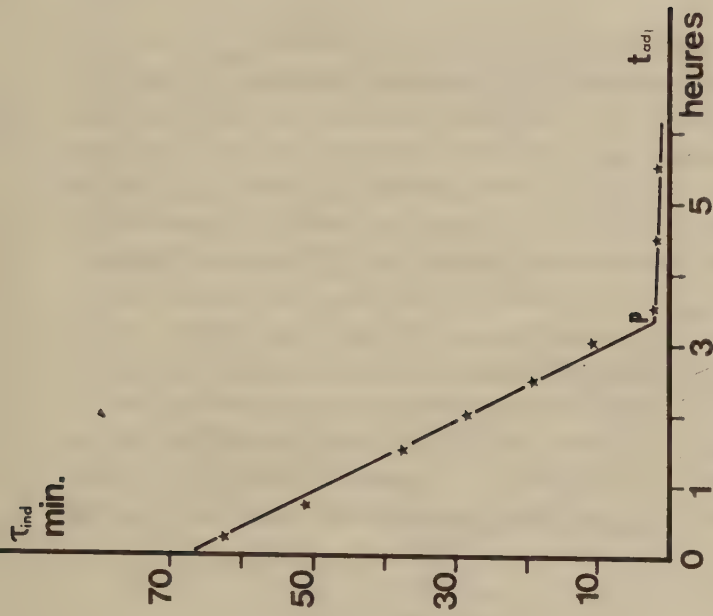


Fig. 27 : Variation de  $\tau_{ind.}$  en fonction du  $t_{adj.}$  du  $Ce^{4+}$  pour  $BrO_3^-/Ce^{4+}$ /Cyclopentanone.

Nous voyons sur les fig. 26 et 27 l'effet de  $t_{adj.}$  sur  $\tau_{ind.}$ . Pour les deux systèmes,  $\tau_{ind.}$  diminue lorsque  $t_{adj.}$  augmente,  $\tau_{ind.}$  devient très courte et les oscillations sont presque instantanées. De plus, c'est au point (P) que l'on observe le plus grand nombre d'oscillations. Lorsque  $t_{adj.}$  devient plus grand que  $t_{adj.}(P)$ , les deux systèmes se comportent d'une manière différente : pour S1,  $\tau_{ind.}$  augmente légèrement après  $t_{adj.}(P)$ , tandis qu'avec S2, elle continue à diminuer mais d'une manière beaucoup moins prononcée. Au-delà de (P),  $N_{osc.}$  diminue progressivement et pour  $t_{adj.} > 6$  heures (S1) ou  $t_{adj.} > 8$  heures (S2) les oscillations ne se produisent plus. D'autre part, nous avons trouvé dans le cas (c) une relation importante : le rapport entre  $t_{adj.}(P)$  et  $\tau_{ind.}(0)$  pour  $t_{adj.} = 0$  est exactement le même pour les deux systèmes :

$$\frac{t_{adj.}(P)}{\tau_{ind.}(0)} = 3,09$$

ce qui confirme, en partie, le rôle catalytique du  $Ce^{4+}$  durant la période d'induction. Ainsi, pour une composition donnée d'un système et connaissant sa  $\tau_{ind.}$  on peut calculer le temps  $t_{adj.}$  qu'il faut attendre avant d'ajouter  $Ce^{4+}$  pour que les oscillations se déclenchent presque immédiatement. Notons que ceci est également valable pour les systèmes impliquant la Butanone ou la 3-pentanone.

Par ailleurs, pour une valeur de  $t_{adj.}$  comprise entre les points C et P (voir figure 26), le système S1 se comporte d'une manière assez particulière. En effet, après l'adjonction du  $Ce^{4+}$ , on observe l'apparition instantanée de quelques oscillations suivies par une période quasi-stationnaire qui précède des oscillations plus soutenues (Figure 28).

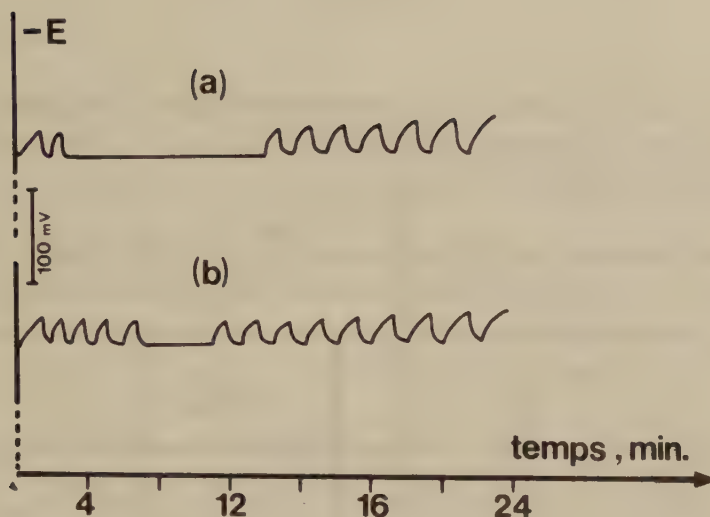


Fig. 28 : Comportement de  $\tau_{ind.}$  du système S1 lorsque  $t_{adj.}$  du  $Ce^{4+}$  a une valeur  $C < t_{adj.} < P$  :

a)  $t_{adj.} = 1h. 30min.$

b)  $t_{adj.} = 1h. 37min. 30s.$

#### 4.2.4. ADJONCTION INITIALE D'UN DES PRODUITS DE RÉACTION :

##### EFFET SUR $\tau_{ind.}$

Degn (50) et Field & al. (38) ont montré que la fin de  $\tau_{ind.}$  était caractérisée, dans le système  $BrO_3^-/Ce^{4+}/Acide\ malonique$ , par la formation d'une certaine quantité d'acide bromomalonique (BMA). L'adjonction initiale de BMA peut raccourcir  $\tau_{ind.}$  ou même la supprimer suivant la quantité introduite.

L'analyse des produits de réaction des deux systèmes (S1 et S2) (voir paragraphe 3.3) nous a notamment permis de mettre en évidence l' $\alpha$ -monobromocyclohexanone (MBCH) et l' $\alpha$ -monobromocyclopentanone (MBCP). Dans le but d'étudier l'influence de ces produits sur  $\tau_{ind.}$ , nous avons ajouté initialement à chacun de nos systèmes différentes quantités de l' $\alpha$ -monobromocétone correspondante.

Les résultats obtenus avec S2 montrent, qu'en effet,  $\tau_{ind.}$  diminue de manière spectaculaire lorsque la concentration de MBCP augmente (Tableau 15).

| $ \text{BrO}_3^-  = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}; \quad  \text{Ce}^{4+}  = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}; \quad  \text{H}_2\text{SO}_4  = 1,25 \text{ M}$ |            |                            |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|----------------------------|------------|
| Cyclopentanone<br> M                                                                                                                                   | MBCP<br> M | $\tau_{ind.}$<br>(minutes) | $N_{osc.}$ |
| 0,120                                                                                                                                                  | 0,000      | 68,0                       | 29         |
| 0,105                                                                                                                                                  | 0,015      | 16,3                       | 7          |
| 0,060                                                                                                                                                  | 0,060      | 0,8                        | 6          |

Tableau 15. Influence de l' $\alpha$ -monobromocyclopentanone (MBCP) sur  $\tau_{ind.}$  et  $N_{osc.}$  dans le système  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclopentanone.

Par contre, il s'avère que MBCH ne contribue pas à raccourcir  $\tau_{ind.}$  dans S1 (Tableau 16). On observe une augmentation de  $\tau_{ind.}$  due à la diminution de la concentration en cyclohexanone introduite initialement.

| $ \text{BrO}_3^-  = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ M};  \text{Ce}^{4+}  = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ M};  \text{H}_2\text{SO}_4  = 1,25 \text{ M}$ |             |                                   |                   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-----------------------------------|-------------------|
| Cyclohexanone<br> M                                                                                                                        | MBCH.<br> M | $\tau_{\text{ind.}}$<br>(minutes) | $N_{\text{osc.}}$ |
| 0,120                                                                                                                                      | 0,00        | 34,0                              | 16                |
| 0,105                                                                                                                                      | 0,015       | 37,4                              | 11                |
| 0,090                                                                                                                                      | 0,030       | 49,3                              | 5                 |
| 0,060                                                                                                                                      | 0,060       | 165,5                             | 2                 |

Tableau 16. Influence de l' $\alpha$ -monobromocyclohexanone (MBCH) sur  $\tau_{\text{ind.}}$  et  $N_{\text{osc.}}$  dans le système  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclohexanone.

#### 4.2.5. INHIBITION PAR LES IONS $\text{Cl}^-$

Zhabotinskii (29) avait signalé que des traces de  $\text{Cl}^-$  étaient susceptibles d'inhiber totalement le phénomène oscillatoire dans la réaction de Belousov. D'autres chercheurs firent ensuite la même constatation.

En fait, l'inhibition des oscillations n'est totale qu'à partir d'une certaine concentration de  $\text{Cl}^-$ . De même que Jacobs & Epstein (51) pour la réaction de B.Z., nous avons constaté dans nos systèmes qu'en dessous d'une certaine concentration de  $\text{Cl}^-$  il se produit un allongement de  $\tau_{\text{ind.}}$  caractérisé par deux parties distinctes. (Fig. 29).

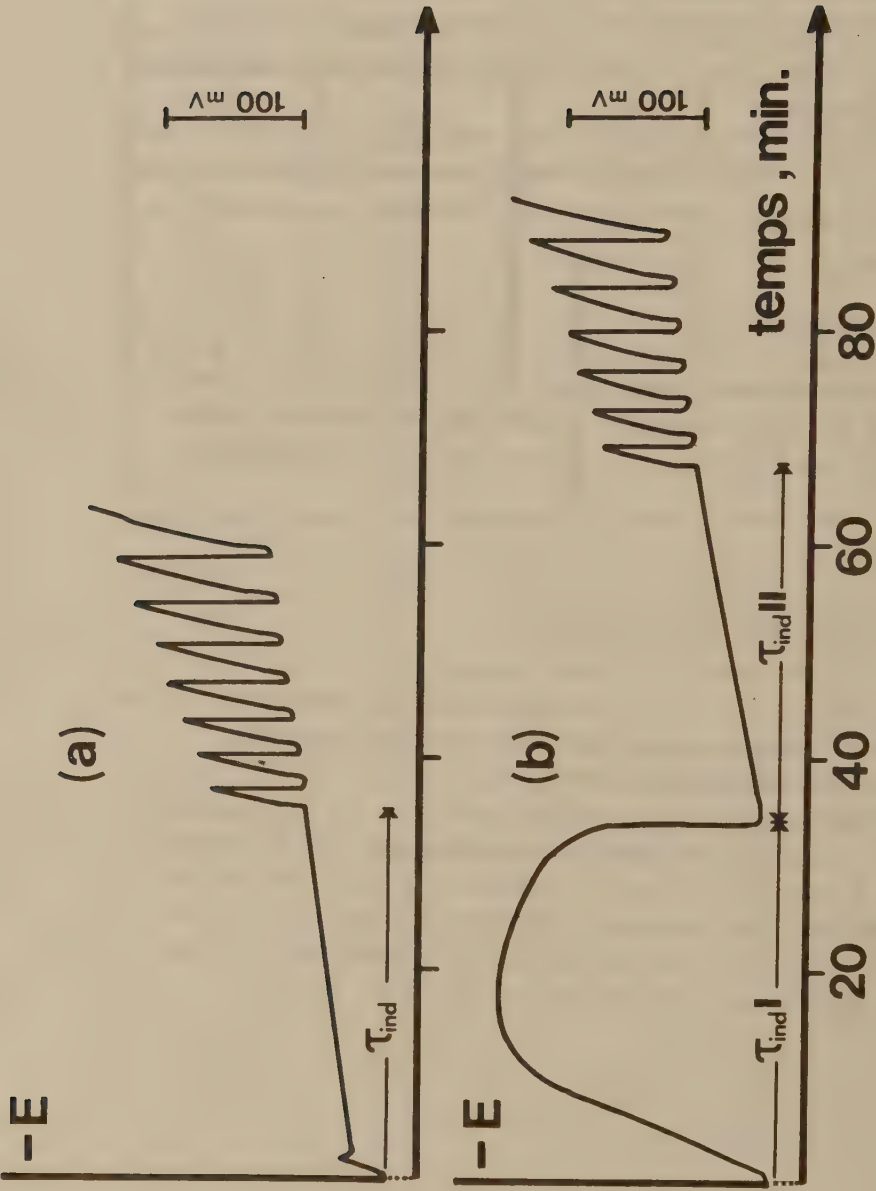


Fig. 29 : Oscillations potentiométriques du système  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclohexanone}$ .

Conditions :  $|\text{Cyclohexanone}| = 0,12\text{M}$ ;

$|\text{BrO}_3^-| = 7,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;  $|\text{Ce}^{4+}| = 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ;  $|\text{H}_2\text{SO}_4| = 1,25\text{M}$ .

La première partie correspond à l'oxydation du Chlore en acide chloreux qui, à son tour, réduit  $Ce^{4+}$  en  $Ce^{3+}$  empêchant ainsi les oscillations de se produire.

| KCl<br> M           | $\tau_{ind. I}$<br>minutes | $\tau_{ind. II}$<br> minutes | $N_{osc.}$ |
|---------------------|----------------------------|------------------------------|------------|
| 0                   | ....                       | 34,0                         | 16         |
| $1,0 \cdot 10^{-6}$ | ....                       | 34,0                         | 10         |
| $5,0 \cdot 10^{-6}$ | ....                       | 34,0                         | 11         |
| $2,5 \cdot 10^{-5}$ | ....                       | 34,5                         | 10         |
| $1,0 \cdot 10^{-4}$ | ....                       | 35,9                         | 9          |
| $5,0 \cdot 10^{-4}$ | 2,6                        | 29,2                         | 12         |
| $1,0 \cdot 10^{-3}$ | 4,5                        | 31,0                         | 12         |
| $2,5 \cdot 10^{-3}$ | 34,6                       | 30,2                         | 13         |
| $5,0 \cdot 10^{-3}$ | 82,7                       | 30,3                         | 11         |
| $1,0 \cdot 10^{-2}$ | 134,4                      | 32,3                         | 10         |
| $2,5 \cdot 10^{-2}$ | 255,0                      | 31,5                         | 7          |
| $5,0 \cdot 10^{-2}$ | 451,75                     | $\sim 0$                     | 9          |
| $7,5 \cdot 10^{-2}$ | ....                       | ....                         | ....       |

Tableau 17. Influence de  $Cl^-$  dans le système S1.

Conditions : |Cyclohexanone| : 0,12 M;  
 $|BrO_3^-| = 7,0 \cdot 10^{-2} M$ ;  $|Ce^{4+}| = 5,0 \cdot 10^{-3} M$ ;  
 $|H_2SO_4| = 1,25 M$ .  $\theta = 35^\circ C$ .

Dès que l'acide chloreux est totalement oxydé en chlorate, on observe l'apparition des oscillations (voir mécanisme proposé par Jacobs & Epstein (51)). Nous avons vérifié que l'adjonction de chlorate n'a pas d'effet notable sur  $\tau_{ind.}$ . La deuxième partie ( $\tau_{ind. II}$ ) étant liée à  $\tau_{ind.}$  du système en l'absence de  $Cl^-$ .

Dans le cas de S1, nous avons trouvé que pour  $|Cl^-| \leq 10^{-4} M$   $\tau_{ind.}$  n'est pratiquement pas influencée (Tableau 17).

Par contre, on note une diminution de  $N_{osc.}$ . Pour  $5,0 \cdot 10^{-4} M \leq |Cl| \leq 2,5 \cdot 10^{-2} M$ ,  $\tau_{ind.}$  présente les deux parties distinctes  $\tau_{ind. I}$  et  $\tau_{ind. II}$ . Mais pour  $|Cl^-| = 5,0 \cdot 10^{-2} M$ ,  $\tau_{ind. II}$  est inexistante et les oscillations débutent aussitôt après la fin de  $\tau_{ind. I}$ . Au-delà de cette concentration, l'inhibition des oscillations est totale.

Pour S2, l'existence de  $\tau_{ind. I}$  et  $\tau_{ind. II}$  n'est constatée qu'aux environs immédiats de  $|Cl^-| = 2,5 \cdot 10^{-3} M$  (Tableau 18).

Lorsque  $|Cl^-| \leq 10^{-3} M$ ,  $\tau_{ind.}$  n'augmente que faiblement mais  $N_{osc.}$  diminue considérablement. Les oscillations sont complètement inhibées pour  $|Cl^-| > 5 \cdot 10^{-3} M$ .

On voit donc, que l'effet de la concentration de  $Cl^-$  diffère d'un système oscillant à un autre et dépend fortement de la réactivité relative du réducteur organique.

| KCl<br> M           | $\tau_{\text{ind. I}}$<br> minutes | $\tau_{\text{ind. II}}$<br> minutes | N <sub>osc.</sub> |
|---------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|
| 0                   | ....                               | 68,0                                | 29                |
| $1,0 \cdot 10^{-6}$ | ....                               | 71,0                                | 6                 |
| $5,0 \cdot 10^{-6}$ | ....                               | 71,6                                | 7                 |
| $2,5 \cdot 10^{-5}$ | ....                               | 73,3                                | 6                 |
| $1,0 \cdot 10^{-4}$ | ....                               | 72,6                                | 6                 |
| $5,0 \cdot 10^{-4}$ | ....                               | 72,0                                | 6                 |
| $1,0 \cdot 10^{-3}$ | ....                               | 76,4                                | 7                 |
| $2,5 \cdot 10^{-3}$ | 40,3                               | 57,3                                | 8                 |
| $5,0 \cdot 10^{-3}$ | ....                               | ....                                | ....              |

Tableau 18. Influence de  $\text{Cl}^-$  dans le système S2.

Conditions : |Cyclopentanone| : 0,12 M;

| $\text{BrO}_3^-$ | =  $7,0 \cdot 10^{-2}$  M; | $\text{Ce}^{4+}$ | =  $5,0 \cdot 10^{-3}$  M;

| $\text{H}_2\text{SO}_4$ | = 1,25 M.  $\theta = 35^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.6. EFFET DES IONS $\text{Br}^-$ ET $\text{Ag}^+$ SUR $\tau_{\text{IND}}$ .

Comme nous l'avons signalé précédemment, l'ion  $\text{Br}^-$  est un intermédiaire important de la réaction B.Z. dont la concentration oscille au cours du temps (1.2.5.1.). Durant  $\tau_{\text{ind.}}$ ,  $\text{BrO}_3^-$  et  $\text{Br}^-$  interagissent pour donner  $\text{Br}_2$  (52) (38); même si  $\text{Br}^-$  n'est pas introduit initialement, il est présent à l'état de trace comme impureté du  $\text{BrO}_3^-$ .  $\text{Br}_2$ , ainsi formée, réagit avec la cétone considérée pour donner l' $\alpha$ -monobromocétone correspondante (53).

Dans le but d'étudier le comportement de  $\tau_{ind.}$  en fonction du  $Br^-$  nous avons introduit initialement différentes quantités de  $Br^-$  dans les systèmes S1 et S2. Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux 19 et 20.

Les résultats confirment l'observation suivant laquelle le MBCH n'a pas d'influence sur la durée de  $\tau_{ind.}$  du système S1, alors que le MBCP raccourcit  $\tau_{ind.}$  du système S2 (4.2.4.).

Remarquons que pour S1, la phase préliminaire ( $\tau_A$ ) augmente légèrement avec  $|Br^-|$  ( $\tau_A$  passe de 2,4 minutes pour  $|Br^-| = 0$  à 5,2 minutes pour  $|Br^-| = 10^{-2}M$ ), et par conséquent, la phase "quasi-stationnaire" ( $\tau_B$ ) diminue ( $\tau_B$  passe respectivement de 18,4 à 14,1 minutes).

Nous avons d'autre part, introduit des ions  $Ag^+$  dans S1 et S2 et suivi l'évolution de  $\tau_{ind.}$ . Les tableaux 21 et 22 montrent que dans le cas de S1,  $\tau_{ind.}$  est pratiquement constante alors que pour S2,  $\tau_{ind.}$  augmente avec la concentration de  $Ag^+$ .

$\tau_A = 2,4$  minutes quelque soit la concentration de  $Ag^+$  dans l'intervalle considéré.

| $ \text{Cyclohexanone}  = 0,12\text{M}$<br>$ \text{BrO}_3^-  = 5,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$<br>$ \text{Ce}^{4+}  = 5,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$<br>$ \text{H}_2\text{SO}_4  = 1,25\text{ M} \quad \theta = 35^\circ\text{C}$ |                                   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| $\text{Br}^-$<br>$ \text{M} $                                                                                                                                                                                            | $\tau_{\text{ind.}}$<br>(minutes) |
| 0                                                                                                                                                                                                                        | 20,8                              |
| $5,0 \cdot 10^{-4}$                                                                                                                                                                                                      | 20,3                              |
| $1,0 \cdot 10^{-3}$                                                                                                                                                                                                      | 20,7                              |
| $5,0 \cdot 10^{-3}$                                                                                                                                                                                                      | 19,7                              |
| $1,0 \cdot 10^{-2}$                                                                                                                                                                                                      | 19,3                              |

Tableau 19. Influence de  $\text{Br}^-$  sur  $\tau_{\text{ind.}}$  du système  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclohexanone}$ .

| $ \text{Cyclopentanone}  = 0,12\text{M}$<br>$ \text{BrO}_3^-  = 5,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$<br>$ \text{Ce}^{4+}  = 5,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$<br>$ \text{H}_2\text{SO}_4  = 1,25\text{ M} \quad \theta = 35^\circ\text{C}$ |                                   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| $\text{Br}^-$<br>$ \text{M} $                                                                                                                                                                                             | $\tau_{\text{ind.}}$<br>(minutes) |
| 0                                                                                                                                                                                                                         | 69,1                              |
| $5,0 \cdot 10^{-4}$                                                                                                                                                                                                       | 68,2                              |
| $1,0 \cdot 10^{-3}$                                                                                                                                                                                                       | 65,3                              |
| $5,0 \cdot 10^{-3}$                                                                                                                                                                                                       | 44,2                              |
| $1,0 \cdot 10^{-2}$                                                                                                                                                                                                       | 21,9                              |

Tableau 20. Influence du  $\text{Br}^-$  sur  $\tau_{\text{ind.}}$  du système  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclopentanone}$ .

| $ \text{Cyclohexanone}  = 0,12\text{M}$<br>$ \text{BrO}_3^-  = 5,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$<br>$ \text{Ce}^{4+}  = 5,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$<br>$ \text{H}_2\text{SO}_4  = 1,25 \text{ M} \quad \theta = 35^\circ\text{C}$ |                                            |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| $\text{Ag}^+$<br>$ \text{M} $                                                                                                                                                                                             | $\tau_{\text{ind.}}$<br>$ \text{minutes} $ |
| 0                                                                                                                                                                                                                         | 20,8                                       |
| $4,5 \cdot 10^{-4}$                                                                                                                                                                                                       | 21,0                                       |
| $6,0 \cdot 10^{-4}$                                                                                                                                                                                                       | 21,0                                       |
| $1,5 \cdot 10^{-3}$                                                                                                                                                                                                       | 21,4                                       |
| $2,0 \cdot 10^{-3}$                                                                                                                                                                                                       | 21,8                                       |
| $5,0 \cdot 10^{-3}$                                                                                                                                                                                                       | 23,5                                       |

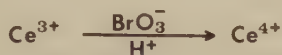
Tableau 21. Influence de  $\text{Ag}^+$  sur  $\tau_{\text{ind.}}$  du système  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclohexanone}$ .

| $ \text{Cyclopentanone}  = 0,12\text{M}$<br>$ \text{BrO}_3^-  = 5,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$<br>$ \text{Ce}^{4+}  = 5,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$<br>$ \text{H}_2\text{SO}_4  = 1,25 \text{ M.} \quad \theta = 35^\circ\text{C}$ |                                            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| $\text{Ag}^+$<br>$ \text{M} $                                                                                                                                                                                               | $\tau_{\text{ind.}}$<br>$ \text{minutes} $ |
| 0                                                                                                                                                                                                                           | 69,1                                       |
| $5,0 \cdot 10^{-4}$                                                                                                                                                                                                         | 88,0                                       |
| $6,0 \cdot 10^{-4}$                                                                                                                                                                                                         | 90,0                                       |
| $1,5 \cdot 10^{-3}$                                                                                                                                                                                                         | 94,0                                       |
| $2,0 \cdot 10^{-3}$                                                                                                                                                                                                         | 104,5                                      |

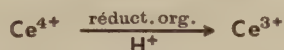
Tableau 22. Influence de  $\text{Ag}^+$  sur  $\tau_{\text{ind.}}$  du système  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclopentanone}$ .

### 4.3. ETUDE CALORIMÉTRIQUE DES SYSTÈMES S1 ET S2

Le caractère oscillatoire de la réaction de B.Z. est encore souligné par la nature périodique du dégagement de chaleur. Durant  $\tau_{ind.}$ , on observe un dégagement important de chaleur qui évolue d'une manière monotone. Aux oscillations potentiométriques correspondent des dégagements périodiques de chaleur synchronisés avec l'augmentation brusque du potentiel red-ox, c'est-à-dire, entre autre à la réaction :



Contrairement à ce que pensait Busse (54), la réaction inverse :



n'est pas endothermique. Elle est également exothermique, mais de moindre intensité et difficilement mesurable avec une bonne précision.

Les mesures que nous avons effectuées avec nos deux systèmes confirment les observations de différents auteurs concernant la réaction de B.Z. (55) (56) et révèlent une particularité remarquable pour S1. En effet, pour S2 et d'autres systèmes du type B.Z.  $\tau_{ind.}$  est caractérisée par un flux constant de chaleur jusqu'à l'apparition des oscillations. Or, avec S1, on constate un brusque changement de pente de la courbe  $Q = f(t)$  se traduisant par un dégagement encore plus important de chaleur (Fig. 30).

Les mesures simultanées, du potentiel red-ox et de l'effet thermique, montrent que ce changement de pente correspond exactement à l'amorce de la "phase quasi-stationnaire" ( $\tau_B$ ) (Fig. 30). Nous avons effectué, par ailleurs, une mesure calorimétrique dans les mêmes conditions expérimentales que celles de la réaction se rapportant à la fig. 30 en excluant, toutefois, le  $\text{BrO}_3^-$ . Les résultats montrent que

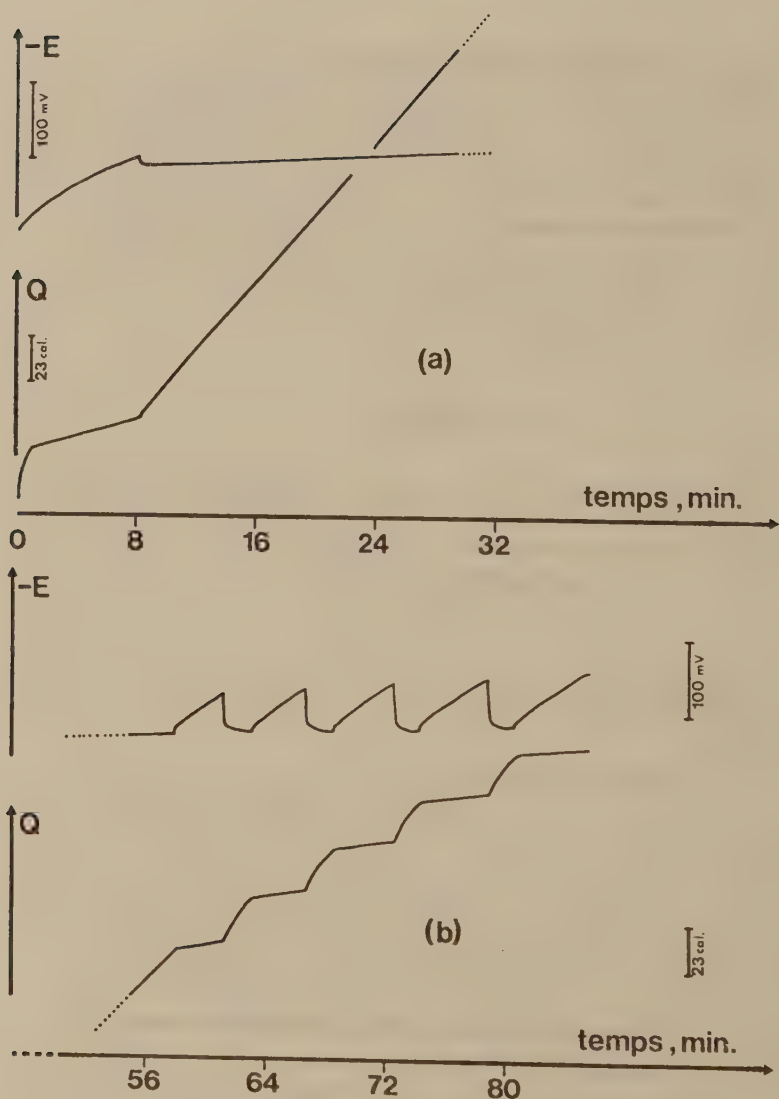


Fig. 30 : Mesures simultanées du potentiel red-ox et de l'effet thermique pour S1.

Conditions expérimentales :  $[\text{Cyclohexanone}] = 0,12\text{M}$ ;  
 $[\text{BrO}_3^-] = 5,0 \cdot 10^{-2}\text{M}$ ;  $[\text{Ce}^{4+}] = 5,0 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ;  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,25\text{ M}$ .  
 Température de départ :  $23^\circ\text{C}$ ; Volume réactionnel = 150ml.

a) Début de  $\tau_{ind}$  ;

b) Début des oscillations.

l'allure de la courbe  $Q = f(t)$ , pour un temps équivalent à la durée de la "phase préliminaire" ( $\tau_A$ ), est parfaitement identique à celle de la figure 30. Ceci prouve, comme on pouvait le supposer (57) que  $\tau_A$  se rapporte à la réaction d'oxydation de la cyclohexanone par l'ion cérique.

Nous avons consigné dans le tableau 23 les valeurs des mesures calorimétriques pour  $\tau_{ind.}$  et les trois premières oscillations des systèmes S1 et S2. Les réactions ont été menées dans le calorimètre LKB 8700 (3.2.3.).

| Système | $\tau_{ind.}$ | $Q_{\tau}$ | $\Pi_1$ | $Q_{\Pi_1}$ | $\Pi_2$ | $Q_{\Pi_2}$ | $\Pi_3$ | $Q_{\Pi_3}$ |
|---------|---------------|------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|-------------|
|         | [min.]        | [cal.]     | [min.]  | [cal.]      | [min.]  | [cal.]      | [min.]  | [cal.]      |
| S1      | 51,6          | 134,6      | 2,67    | 3,7         | 2,35    | 3,4         | 2,44    | 3,3         |
| S2      | 158,4         | 184,5      | 5,2     | 3,2         | 5,75    | 3,0         | 5,75    | 2,9         |

Tableau 23. Résultats des mesures calorimétriques pour les systèmes  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclohexanone (S1) et  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}$ /Cyclopentanone (S2).

Conditions expérimentales : [Cétone] = 0,12M;

$[\text{BrO}_3^-] = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{M}$ ;  $[\text{Ce}^{4+}] = 5,0 \cdot 10^{-3}$ ;  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,25 \text{M}$ .

Température de départ :  $27^\circ\text{C}$ ; Volume de la solution = 25 ml.

Remarquons d'emblée que la puissance thermique observée tant pour  $\tau_{ind.}$  que pour la période d'une oscillation ( $\Pi$ ) est plus importante dans le cas du système impliquant la cyclohexanone (S1). D'autre part, la chaleur produite durant  $\Pi$  tend à diminuer au fur et à mesure des oscillations.

#### 4.4. ETUDE DES RÉACTIONS D'OXYDATION PAR $\text{Ce(IV)}$ DE LA CYCLOHEXANONE, LA CYCLOPENTANONE ET DE LEUR DÉRIVÉ $\alpha$ -MONOBROMÉ

##### 4.4.1. STOECHIOMÉTRIE

La stoechiométrie des réactions d'oxydation des deux cétones et de leur dérivé  $\alpha$ -monobromé a été déterminé en faisant réagir un excès de  $\text{Ce}^{4+}$  avec le composé organique; le  $\text{Ce}^{4+}$  qui n'a pas réagi est alors dosé par une solution de sulfate ammonium de fer (II) (voir partie expérimentale 3.5.).

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 24.

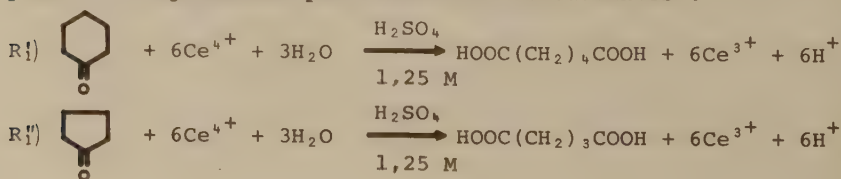
| X              | $\frac{\Delta  \text{Ce}^{4+} }{\Delta  X }$ |
|----------------|----------------------------------------------|
| Cyclohexanone  | 6,06                                         |
| Cyclopentanone | 6,07                                         |
| MBCH           | 4,90                                         |
| MBCP           | 4,80                                         |

Tableau 24. Stoechiométrie des réactions.

$\text{Ce}^{4+} + X$  ( $X \equiv$  composé organique)

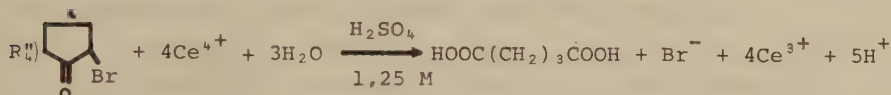
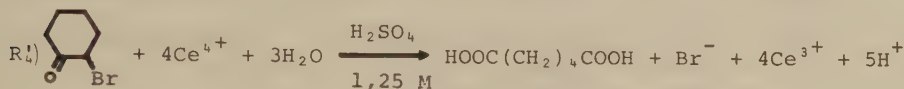
$2,0 \cdot 10^{-2} \text{M } \text{Ce}^{4+} + 2,0 \cdot 10^{-3} \text{M } X$  dans  $|\text{H}_2\text{SO}_4| = 1,25 \text{M}$ .

On remarque que 6 moles de  $\text{Ce}^{4+}$  ont été consommées pour 1 mole de cyclohexanone ou de cyclopentanone. Leur stoechiométrie peut être représentée par les réactions suivantes :



L'acide adipique et l'acide glutarique ont été analysés comme étant respectivement les produits des réactions  $R_1^I$  et  $R_1^{II}$ .

Dans le cas des réactions MBCH +  $Ce^{4+}$  et MBCP +  $Ce^{4+}$  les rapports stoechiométriques  $\Delta|Ce^{4+}|/\Delta|X|$  calculés (Tableau 24) ne correspondent pas avec les coefficients du  $Ce^{4+}$  des réactions :



Cette différence observée provient du fait que le  $Br^-$ , qui est libéré dans  $R_1^I$  et  $R_1^{II}$  peut réagir avec  $Ce^{4+}$  (qui est en excès), comme l'ont montré King et Pandow (58) et Jwo (39), suivant la réaction :



Quoi qu'il en soit, l'oxydation de MBCH ou MBCP par  $Ce^{4+}$  est une réaction complexe comme le montre l'étude cinétique qui suit.

#### 4.2.2. ÉTUDE CINÉTIQUE

L'étude cinétique des réactions d'oxydation par  $Ce^{4+}$  de la cyclohexanone, la cyclopentanone, MBCH et MBCP, a été menée par spectroscopie U.V. en suivant à 320 nm (pic d'absorption du  $Ce^{4+}$ ) la disparition du  $Ce^{4+}$ .

La concentration du  $Ce^{4+}$  étant toujours en défaut (max.  $3 \cdot 10^{-4} M$ ) par rapport au réactif organique (max.  $7,2 \cdot 10^{-3} M$ ). Toutes les mesures ont été effectuées en milieu  $H_2SO_4 = 1,25 M$  à  $35^\circ C$ .

La courbe d'étalonnage du  $|Ce^{4+}|$  en fonction de la densité optique (D.O.) montre que la loi de Beer-Lambert est

vérifiée dans nos conditions expérimentales. Le coefficient d'extinction molaire à 320 nm étant :  $\epsilon = 5673 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

L'ordre partiel des réactions par rapport au  $\text{Ce}^{4+}$  ( $n_1$ ) et la constante de vitesse apparente ( $k_1$ ) ont été déterminés par la méthode des vitesses initiales (59). Cette méthode consiste à déterminer la vitesse initiale ( $v_0$ ) pour différentes concentrations en  $\text{Ce}^{4+}$  (réactif organique en excès) et tracer la droite  $\log v_0 = f(|\text{Ce}^{4+}|)$ . La tangente de cette droite donne l'ordre partiel ( $n_1$ ) par rapport au  $\text{Ce}^{4+}$  et l'ordonnée à l'origine correspond au  $\log k_1$ .

Par ailleurs, l'ordre global ( $n$ ) de chaque réaction a été calculé d'après la méthode décrite par Emanuel et Knorre (60) où l'on considère un même taux de transformation  $\xi$  d'un réactif ( $A_1$ ) à partir d'une série d'expériences avec des rapports identiques entre les concentrations initiales des réactifs, mais dont les valeurs absolues sont différentes.

L'ordre global ( $n$ ) est alors donné par :

$$n = 1 + \frac{\log \frac{t_{\xi, 2}}{t_{\xi, 1}}}{\log \frac{|A_1|_{0,1}}{|A_1|_{0,2}}}$$

Connaissant ainsi  $\log k_1$ ,  $n_1$  et  $n$  on déduit l'ordre partiel relatif au réactif organique ( $n_2$ ) et la constante globale de la réaction ( $k_2$ ).

Nous avons relevé dans le tableau 25 les différentes valeurs de l'équation cinétique pour les différentes réactions.

$$v = k_2 |\text{Ce}^{4+}|^{n_1} \cdot |X|^{n_2}$$

$$k_1 = k_2 |X|^{n_2} ; \quad n = n_1 + n_2$$

| X              | $k_1$                                                                    | $n_1$ | n    | $n_2$ | $k_2$                                                      |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------|-------|------|-------|------------------------------------------------------------|
| Cyclohexanone  | $6,2 \cdot 10^{-2}$<br>$ \text{min.}^{-1} $                              | 1,1   | 2,1  | 1,0   | 8,6<br>$ \text{M}^{-1} \cdot \text{min.}^{-1} $            |
| Cyclopentanone | $8,6 \cdot 10^{-3}$<br>$ \text{min.}^{-1} $                              | 1,1   | 2,0  | 0,9   | 1,2<br>$ \text{M}^{-1} \cdot \text{min.}^{-1} $            |
| MBCH           | $2,6 \cdot 10^{-3}$<br>$ \text{M}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{min.}^{-1} $ | 0,54  | 1,53 | 0,99  | 0,52<br>$ \text{M}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{min.}^{-1} $ |
| MBCP           | $1,2 \cdot 10^{-2}$<br>$ \text{M}^{\frac{1}{2}} \cdot \text{min.}^{-1} $ | 0,53  | 1,52 | 0,99  | 2,4<br>$ \text{M}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{min.}^{-1} $  |

Tableau 25.

Dans le cas de la cyclohexanone (CH) et de la cyclopentanone (CP), l'ordre global de la réaction est 2 et d'ordre 1 pour chacun des réactifs. Ceci confirme les résultats obtenus par Panigrahi et al. (61) qui avaient étudié ces réactions en milieu  $\text{HClO}_4$ .

Les équations de vitesse pour ces deux réactions peuvent donc s'écrire sous la forme :

$$- \frac{d |\text{Ce}^{4+}|}{dt} = k_2 |\text{CH}| |\text{Ce}^{4+}|$$

$$\text{avec } k_2 = 8,6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min.}^{-1}$$

$$- \frac{d |\text{Ce}^{4+}|}{dt} = k_2 |\text{CP}| |\text{Ce}^{4+}|$$

$$\text{avec } k_2 = 1,2 \text{ M}^{-1} \cdot \text{min.}^{-1}$$

Pour MBCH et MBCP l'ordre partiel par rapport au  $\text{Ce}^{4+}$  est d'environ 0,5 et l'ordre global de la réaction est de 1,5, ce qui peut être représenté par les équations :

$$- \frac{d |\text{Ce}^{4+}|}{dt} = k_2 |\text{MBCH}| |\text{Ce}^{4+}|^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{avec } k_2 = 0,52 \text{ M}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{min.}^{-1}$$

$$- d |Ce^{4+}| / dt = k_2 |MBCP| |Ce^{4+}|^{\frac{1}{2}}$$

avec  $k_2 = 2,4 \text{ M}^{-\frac{1}{2}} \cdot \text{min.}^{-1}$

## V. DISCUSSION

### 5.1. LES SYSTÈMES OSCILLANTS IMPLIQUANT DES CÉTONES SIMPLES

Il s'avère de l'étude entreprise que les cétones simples se prêtent parfaitement à l'obtention d'oscillations chimiques dans les systèmes similaires à celui de Belousov-Zhabotinskii. Qu'elles soient aliphatiques ou cycliques, il n'existe aucun empêchement si ce n'est une solubilité suffisante dans un milieu aqueux (62)(63) et une bonne réactivité lors de leur oxydation tant par  $Ce^{4+}$  que par  $Br_2$  (ou  $HOBr$ ). Mis à part les systèmes qui sont décrits dans ce travail, Stroot et al. (64) ont montré que l'acétone pouvait également être substitué au réducteur organique dans un système du type B.Z. Enfin, nous avons, dernièrement, mis en évidence des oscillations chimiques dans le système  $BrO_3^-/Ce^{4+}/Cycloheptanone$  (65). Cependant, la faible réactivité de l'acétone et la trop faible solubilité de la cycloheptanone ne permettent pas de procéder à une étude systématique et précise à cause de la lenteur du phénomène et des conditions drastiques que requiert ce genre de systèmes.

Il reste que les systèmes B.Z. (ac. citrique ou ac. malonique comme réducteur organique) sont relativement plus réactifs (vitesses de réactions élevées) que ceux qui impliquent des cétones. Par contre, l'avantage que nos systèmes procurent est l'absence de dégagement gazeux que l'on observe par ailleurs dans la réaction de B.Z. ( $CO_2 \uparrow$ ). De plus, pour des concentrations en réactifs appropriés, la solution

reste homogène et limpide jusqu'à l'arrêt total des oscillations. Ce sont deux critères importants, entre autre, permettant de définir un système chimique oscillant en milieu homogène.

Bien que le comportement des quatre systèmes, (avec : Butanone, 3-pentanone, Cyclohexanone et Cyclopentanone), vis-à-vis des différentes "contraintes" appliquées (4.1.1.), possède des similitudes avec la réaction de B.Z., nous avons mis en évidence des particularités importantes qui n'ont pas été observées jusqu'alors dans de tels systèmes.

## 5.2. CARACTÉRISTIQUES DES SYSTÈMES $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{CYCLOHEXANONE}$ (S1) ET $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{CYCLOPENTANONE}$ (S2)

Nous avons mentionné plus haut (4.2.) les raisons du choix des systèmes (S1) et (S2) pour l'étude systématique que nous avons entreprise. La reproductibilité de  $\tau_{\text{ind.}}$  de ces deux systèmes est assez remarquable ce qui n'est pas toujours le cas pour la réaction de B.Z. où l'on attribuait l'irreproductibilité de  $\tau_{\text{ind.}}$  à la présence de trace de  $\text{Br}^-$  dans  $\text{BrO}_3^-$ .

L'effet de la variation de la concentration des différents réactifs sur  $\tau_{\text{ind.}}$  et  $\Pi$  (Fig. 6 à 13) révèle un comportement spécifique à chaque système. En général, toutes choses étant égales,  $\tau_{\text{ind.}}$  et  $\Pi$  sont plus courtes pour le système impliquant la cyclohexanone (S1). Ceci tient au fait de la réactivité plus élevée de la cyclohexanone tant vis-à-vis de la bromation que pour son oxydation par  $\text{Ce}^{4+}$ . En effet, l'énolisation de la cétone étant l'étape déterminante de la bromation, Hine et al. (66)(67) ainsi que Guthrie et al. (63) ont montré que la quantité d'énol présente dans la cyclohexanone est supérieure à celle de la cyclopentanone (Tableau 26).

| Cétone         | pk (énol) |
|----------------|-----------|
| Cyclohexanone  | 5,7       |
| Cyclopentanone | 7,2       |

Tableau 26. (Valeurs d'après Guthrie et al. (63)).

De plus, Schechter et al. (68) ont trouvé que la constante de vitesse de bromation de la cyclohexanone est d'environ 5 fois supérieure à celle de la cyclopentanone. D'autre part, notre étude cinétique de l'oxydation des 2 cétones par  $Ce^{4+}$  (paragraphe 4.2.2.) confirme cet ordre de réactivité.

La variation de l'énergie apparente d'activation relative à la fréquence de l'oscillation ( $E_2$ ), en fonction de la composition du système B.Z. a permis à Blandamer (69) de déterminer des valeurs comprises entre 61,8 et 86,5 |KJ Mole<sup>-1</sup>|. Il en a déduit une valeur moyenne de  $67 \pm 8$  |KJ Mole<sup>-1</sup>|.

Pour une vaste gamme de composition des systèmes S1 et S2, nous avons trouvé (tableaux 5 à 12) :

$$(S1) : 51,3 \leq E_2 \leq 95,8 \quad |KJ \text{ Mole}^{-1}|$$

$$(S2) : 47,2 \leq E_2 \leq 102,5 \quad |KJ \text{ Mole}^{-1}|$$

De plus, les énergies apparentes d'activation relatives à  $\tau_{ind.}$  ( $E_1$ ) pour S1 et S2 varient entre :

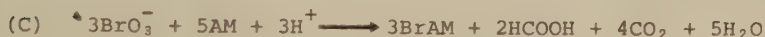
$$(S1) : 60,0 \leq E_1 \leq 113,1 \quad |KJ \text{ Mole}^{-1}|$$

$$(S2) : 81,3 \leq E_1 \leq 97,8 \quad |KJ \text{ Mole}^{-1}|$$

Les valeurs consignées dans les tableaux 5 à 12 révèlent que  $E_1$  et  $E_2$  varient avec la concentration de TOUS les réactifs, soulignant ainsi la complexité de ces systèmes bien que dans

S2 cette variation soit moins prononcée. Il serait donc hasardeux de vouloir attribuer ces énergies à certaines réactions particulières comme certains sont tentés de le faire.

Une autre caractéristique importante de S1, est le comportement de  $\tau_{ind.}$  en fonction de  $|\text{BrO}_3^-|$  :  $\tau_{ind.}$  diminue d'une manière spectaculaire lorsque  $|\text{BrO}_3^-|$  diminue (Fig. 7). Ce résultat est en désaccord avec le mécanisme de F.K.N. (38) où l'augmentation de  $|\text{BrO}_3^-|$  doit accroître simultanément la vitesse de la réaction (C) :



et la concentration critique de  $\text{Br}^-$  nécessaire au déclenchement des oscillations.

Un comportement particulier de  $\tau_{ind.}$ , pour un certain rapport de concentration  $\alpha = \frac{|\text{BrO}_3^-|_0}{|\text{Cyclohexanone}|_0}$ , a été mis en évidence dans le système S1. (4.2.1.). C'est l'unique système dont la  $\tau_{ind.}$  se comporte de cette manière.

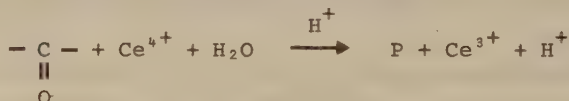
Ainsi, deux systèmes, S1 et S2, qui semblent à premier abord, identiques, ont des "réponses" différentes pour les mêmes "contraintes" appliquées.

### 5.3. L'IMPORTANCE DE $\tau_{\text{IND.}}$ ET LES RÉACTIONS QUI S'Y DÉROULENT

L'importance de  $\tau_{\text{ind.}}$  est primordiale pour le phénomène oscillatoire car elle est le siège de réactions qui "préparent" le système aux oscillations. La plupart des auteurs se sont attachés à étudier particulièrement le phénomène oscillatoire proprement dit et les investigations relatives à  $\tau_{\text{ind.}}$  sont peu nombreuses.

Par analogie avec la réaction de B.Z., les quatre réactions qui tiennent un rôle important durant  $\tau_{\text{ind.}}$  dans nos 2 systèmes sont :

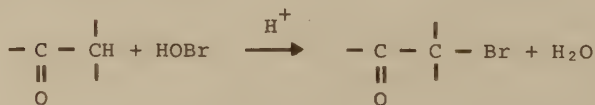
R<sub>1</sub>) - Oxydation de la cétone par  $\text{Ce}^{4+}$  :



R<sub>2</sub>) - Oxydation du  $\text{Ce}^{3+}$  par  $\text{BrO}_3^-$  :



R<sub>3</sub>) -  $\alpha$ -Bromation de la cétone :



R<sub>4</sub>) - Oxydation de l' $\alpha$ -bromocétone (MBC) par  $\text{Ce}^{4+}$  :



### 5.3.1. CAS DU SYSTÈME $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{CYCLOHEXANONE}$ (S1)

#### 5.3.1.1. POUR $\alpha > 0,30$ (VOIR PARAGRAPHE 4.2.1.)

Durant la phase préliminaire ( $\tau_A$ ) (voir fig. 23) de  $\tau_{\text{ind.}}$  c'est la réaction  $R_1$  qui prédomine (en l'occurrence  $R_1'$ ). A partir d'une certaine concentration en  $\text{Ce}^{3+}$ , ainsi formée, la réaction  $R_2$  est enclenchée avec une vitesse comparable à  $R_1'$  : le rapport  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  ne varie que faiblement. La phase "quasi-stationnaire" ( $\tau_B$ ) résulte donc de la compétition qui existe entre  $R_1'$  et  $R_2$  et non des faibles vitesses de réaction (Fig. 23). En effet, comme nous avons pu le confirmer par calorimétrie (4.3.), à la phase  $\tau_B$  correspond un changement brusque de pente de la courbe  $Q = f(t)$  (fig. 30(a)) se traduisant par un important dégagement de chaleur. L'acide hypobromeux formé dans  $R_2$  brome la cyclohexanone suivant  $R_3$  pour donner MBCH. Ce produit est, à son tour, oxydé par  $\text{Ce}^{4+}$  suivant la réaction  $R_4'$  (paragraphe 4.4.).

#### 5.3.1.2. POUR $\alpha < 0,30$

Lorsqu'on diminue  $|\text{BrO}_3^-|_0$ , la vitesse de  $R_2$  diminue,  $\tau_A$  augmente (plus de  $\text{Ce}^{3+}$  produit) et  $\tau_B$  diminue. (Tableau 27). L'étude de la réaction  $R_2$  (42)(43)(44) montre qu'il s'agit d'une réaction complexe possédant une période d'induction propre qui augmente lorsque  $|\text{BrO}_3^-|$  diminue (42). Donc le temps nécessaire pour que, dans notre cas,  $\tau_B$  s'enclenche dépend aussi de la concentration de  $|\text{BrO}_3^-|_0$ . Il s'en suit que la durée de  $\tau_A$  et  $\tau_B$  est, entre autre, fonction de  $|\text{BrO}_3^-|_0$ .

Lorsque  $\alpha < 0,30$ ,  $\tau_B$  disparaît car la compétition entre  $R_1'$  et  $R_2$  ne peut plus être assurée : la vitesse de  $R_1$  devient plus élevée que celle de  $R_2$ . Les oscillations se produisent immédiatement après  $\tau_A$  et par conséquent, le MBCH ne se forme pas par les réactions  $R_2 + R_3$  comme dans le cas précédent.

Alors que dans le mécanisme proposé pour la réaction de B.Z. l'apparition des oscillations est liée à la quantité d'acide bromomalonique formé durant  $\tau_{\text{ind.}}$ , il se trouve

que dans notre système S1 ceci n'est pas le cas. D'autant plus, comme nous l'avons montré expérimentalement, (4.2.4.), l'adjonction de MBCH dans S1 n'a pas d'effet sur la durée de  $\tau_{\text{ind.}}$ . D'autre part, l'étude de l'influence des ions  $\text{Br}^-$  et  $\text{Ag}^+$  sur  $\tau_{\text{ind.}}$  (4.2.6.) (Tableaux 19 et 21) confirme ce comportement.

| $\text{BrO}_3^-$<br> M | $\tau_A$<br> minutes | $\tau_B$<br> minutes |
|------------------------|----------------------|----------------------|
| $2,0 \cdot 10^{-2}$    | 11,9                 | ---                  |
| $2,5 \cdot 10^{-2}$    | 9,8                  | ---                  |
| $3,0 \cdot 10^{-2}$    | 8,45                 | ---                  |
| $3,5 \cdot 10^{-2}$    | 7,6                  | ---                  |
| $4,0 \cdot 10^{-2}$    | 6,7                  | 20,5                 |
| $4,5 \cdot 10^{-2}$    | 6,2                  | 38,4                 |
| $5,5 \cdot 10^{-2}$    | 5,25                 | 57,75                |
| $7,0 \cdot 10^{-2}$    | 4,2                  | 91,5                 |
| $9,0 \cdot 10^{-2}$    | 4,0                  | 169,5                |

Tableau 27. Comportement de  $\tau_A$  et  $\tau_B$  en fonction de  $|\text{BrO}_3^-|_0$  dans le système S1.

Conditions : |Cyclohexanone| = 0,12M;

| $\text{Ce}^{4+}$ | =  $5,0 \cdot 10^{-3}$ M; | $\text{H}_2\text{SO}_4$ | = 1,25M;

Température = 25°C.

### 5.3.2. CAS DU SYSTÈME $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{CYCLOPENTANONE}$ (S2)

La cyclopentanone étant beaucoup moins réactif que la cyclohexanone tant pour l'oxydation par  $\text{Ce}^{4+}$  que pour la bromation, les vitesses des réactions  $\text{R}_1'$  et  $\text{R}_3$  sont nettement plus petites que dans S1.

En diminuant  $|\text{BrO}_3^-|_0$ ,  $\tau_{\text{ind.}}$  diminue légèrement (Fig. 17), mais on n'arrive pas à supprimer la phase  $\tau_B$  comme précédemment : même en réduisant la vitesse de  $\text{R}_2$ , elle reste tout au moins égale à  $\text{R}_1'$ . Il n'existe donc pas un rapport critique  $\alpha$  comme dans le cas de S1.

Par ailleurs, l'adjonction de MBCP montre (4.2.4.) que  $\tau_{\text{ind.}}$  se comporte de la même manière que dans le cas de la réaction de B.Z. : le déclenchement des oscillations est lié à la formation de MBCP durant  $\tau_{\text{ind.}}$ . Le rôle attribué à  $\tau_{\text{ind.}}$  pour la réaction de B.Z. (38) (57) semble être le même que pour le système S2.

Signalons que les résultats obtenus de l'étude de l'influence des ions  $\text{Br}^-$  et  $\text{Ag}^+$  sur  $\tau_{\text{ind.}}$  (4.2.6.) sont en accord avec le comportement de  $\tau_{\text{ind.}}$  du système S2 (Tableaux 20 et 22).

### 5.3.3. NATURE DES RÉACTIONS IMPLIQUÉES DANS $\tau_{\text{IND.}}$

En ne considérant, comme nous l'avons fait, que les réactions  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$  et  $\text{R}_4$  durant  $\tau_{\text{ind.}}$ , nous pouvons déjà nous rendre compte de la complexité de la cinétique qui s'y déroule. En effet, on se trouve en présence, d'au moins, trois types de réactions complexes :

- Réactions consécutives : où l'un des produits formé dans une réaction se voit disparaître au cours d'une autre. Tel est le cas de :  $\text{R}_1-\text{R}_2$ ,  $\text{R}_2-\text{R}_3$  et  $\text{R}_3-\text{R}_4$ .
- Réactions parallèles : où un réactif est commun à deux réactions comme dans :  $\text{R}_1-\text{R}_3$  et  $\text{R}_1-\text{R}_4$ .
- Réactions consécutives-parallèles : si l'on considère que l' $\alpha$ -bromocétone, obtenue par  $\text{R}_3$ , est, à son tour, bromée en 2,2-dibromocétone que nous avons mis en évidence lors

de l'analyse des produits de réaction.

De plus, l'étude de la réaction  $R_2$  entreprise par différents auteurs (42)(43)(44) révèle qu'il s'agit d'une réaction très complexe dont le mécanisme est jusqu'à présent controversé. Enfin notre étude cinétique de  $R_2$  (4.2.2.) indique que c'est une réaction complexe dont l'ordre est fractionnaire par rapport au  $Ce^{4+}$ .

## VI. CONCLUSION

Nous avons montré, au cours de ce travail, que des oscillations chimiques pouvaient être observées dans des systèmes analogues à celui de Belousov-Zhabotinskii (B.Z.) mais dans lesquels le réducteur organique est une cétone simple (aliphatique ou cyclique).

L'étude systématique des systèmes  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclohexanone}$  (S1) et  $\text{BrO}_3^-/\text{Ce}^{4+}/\text{Cyclopentanone}$  (S2) vis-à-vis des différentes "contraintes" appliquées, nous a permis de mettre en évidence quelques phénomènes qui n'avaient pas été observés, jusqu'à présent, dans de tels systèmes (systèmes fermés). Signalons, en particulier, l'existence d'un état non-oscillant entre deux états oscillants (S1) (4.2.3.) et une importante modification de la période d'induction (S1) pour une faible variation dans la valeur de la concentration en  $\text{BrO}_3^-$  (4.2.1.).

En considérant le comportement de la "période d'induction" ( $\tau_{\text{ind.}}$ ) des systèmes S1 et S2, il semble qu'il existe deux chemins réactionnels permettant d'accéder aux oscillations. Dans le cas de S1 c'est un rapport critique  $\alpha$  ( $\alpha = |\text{BrO}_3^-|/|\text{Cyclohexanone}|$ ) qui paraît être déterminant pour l'apparition des oscillations alors que pour le système S2 c'est la concentration d'un des produits de réaction qui est primordiale au déclenchement des oscillations, comme dans le cas de la réaction de B.Z. Le rôle qui est assigné à  $\tau_{\text{ind.}}$ , dans le mécanisme de Field, Körös et Noyes (38), ne peut, donc, être le même pour n'importe quel système.

Le nombre et la complexité des réactions qui ont lieu durant  $\tau_{\text{ind.}}$  expliquent l'extrême difficulté d'une étude détaillée, des mécanismes réactionnels. Aussi, il serait prématuré de vouloir généraliser les modèles proposés et, en l'occurrence, le nôtre, à toute une gamme de systèmes, à priori, semblables.

Cependant, nous pensons, que la multiplication des données expérimentales recueillies avec différents types

de molécules organiques, devrait, néanmoins, permettre d'utiles comparaisons dans le but de mieux cerner le problème.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. Glansdorff et I. Prigogine, "Thermodynamic theory of Structure, Stability and Fluctuations", Wiley (Interscience), New-York (1971)
- (2) H. Degn, Acta. Chem. Scand., 21, 1057 (1967)
- (3) V.A. Vavilin et A.M. Zhabotinskii, "Oscillatory Processes in Biological and Chemical Systems", Vol. I, G.M. Frank, Ed. Nauka, Moscou (1967) p. 220
- (4) J.H. Woodson et H.A. Liebhafsky., Nature, 224, 690 (1969)
- (5) H.A. Liebhafsky, I. Matsuzaki et J.H. Woodson, Bull. Chem. Soc., 43, 3317 (1970)
- (6) H. Degn, J. Chem. Educ., 49, 303 (1972)
- (7) K.R. Sharma et R.M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 98, 4345 (1976)
- (8) M. Peard et C. Cullis, Trans. Faraday Soc., 47, 616 (1951)
- (9) D. Shaw et H.O. Pritchard, J. Phys. Chem., 72, 2692 (1968)
- (10) F. Rice et O. Reiff, J. Phys. Chem., 31, 1552 (1927)
- (11) J. O'M. Bockris et B.E. Conway : "Modern Aspects of Electrochemistry", No. 8, p. 47 par J. Wojtowicz, London, Butterworths (1973)
- (12) P. Poncet, M. Braizaz, B. Pointu et J. Rousseau, J. Chim. Phys., 74, 452 (1977)
- (13) B. Hess et A. Boiteux, Annu. Rev. Biochem., 40, 237 (1971)
- (14) "Oscillatory Processes in Biological and Chemical Systems" Vol. I, G.M. Frank, Ed. Nauka, Moscou (1967) Vol. II, E.E. Sel'Kov, Ed. Puschnio-na-Oka (1971)

- (15) G. Nicolis et J. Portnow, Chem. Rev., 73, 365 (1973)
- (16) J. Higgins, Ind. Eng. Chem., 59, 19 (1967)
- (17) "Biological and Biochemical Oscillators" Academic Press, New-York (1973)
- (18) W.J. Bray, J. Am. Chem. Soc., 43, 1262 (1921)
- (19) I. Matsuzaki, R. Simic et H.A. Liebhafsky, Bull. Chem. Soc. Jap., 45, 3367 (1972)
- (20) K.R. Sharma et R.M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 97, 202 (1975)
- (21) R.G. Rinker, S. Lynn, D.M. Mason et W.C. Corcoran, Ind. Eng. Chem. Fund., 4, 282 (1965)
- (22) P.E. De Poy et D.M. Mason, Faraday Symp. Chem. Soc., 9, 47 (1974)
- (23) H. Degn, Informal report at European Molecular Biology Organization, Dortmund, Octobre (1976)
- (24) R.M. Noyes et R.J. Field, Acc. Chem. Res., 10, 273 (1977)
- (25) K. Smith et R.M. Noyes, Univ. Oregon, (sous presse) (1978)
- (26) J.S. Morgan, J. Chem. Soc., 109, 274 (1916)
- (27) K. Showalter et R.M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 100, 1042, (1978)
- (28) B.P. Belousov, Ref. Radiats, Med., 1958, Medgiz, Moscou, 145 (1959)
- (29) A.M. Zhabotinskii, Biofizika, 9, 306 (1964)
- (30) A.M. Zhabotinskii, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 157, 392 (1964)
- (31) H.G. Busse, J. Phys. Chem., 73, 750 (1969)
- (32) A.N. Zaikin et A.M. Zhabotinskii, Nature, 225, 535 (1970)

- (33) A.T. Winfree, Science, 175, 634 (1972)
- (34) A.T. Winfree, Science, 181, 937 (1973)
- (35) A.T. Winfree, Faraday Symp. Chem. Soc., 9, 38 (1974)
- (36) R.J. Field et R.M. Noyes, Nature, 237, 390 (1972)
- (37) R.J. Field et R.M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 96, 2001 (1974)
- (38) R.J. Field, E. Körös et R.M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 94, 8649 (1972)
- (39) J.J. Jwo, Thèse de doctorat, University of Oregon, U.S.A. (1974)
- (40) D. Edelson, R.J. Field et R.M. Noyes, Int. J. Chem. Kinetics, 7, 417 (1975)
- (41) R.J. Field et R.M. Noyes, Accounts Chem. Res., 10, 214 (1977)
- (42) C. Herbo, G. Schmitz et M. Van Glabbeke, Can. J. Chem., 54, 2628 (1976)
- (43) R.M. Noyes et K. Bar-Eli, Can. J. Chem., 55, 3156 (1977)
- (44) G.J. Kasperék et T.C. Bruice, Inorg. Chem., 10, 382 (1971)
- (45) J.J. Schaer, Thèse No. 1553, Université de Genève, (1974)
- (46) A.J. Green, T.J. Kemp, J.S. Litter et W.A. Waters, J. Chem. Soc., 2722 (1964)
- (47) R.P. Rastogi et K.D.S. Yadava, Ind. J. Chem., 12, 687 (1974)
- (48) E. Körös, Nature, 251, 703 (1974)
- (49) M.J. Blandamer et S.H. Morris, J. Chem. Soc. Faraday I, 71, 2319 (1975)
- (50) H. Degn, Nature, 213, 589 (1967)

- (51) S.S. Jacobs et I.R. Epstein, J. Amer. Chem. Soc., 98, 1721, (1976)
- (52) W.C. Bray et H.A. Liebhafsky, J. Amer. Chem. Soc., 57, 51 (1935)
- (53) C.D. Gutsche, "The chemistry of carbonyl compounds", p. 109, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey (1967)
- (54) H.G. Busse, Nature Phys. Sci., 233, 137 (1971)
- (55) E. Körös, M. Orban et E. Nagy, Therm. Anal. Proc. Int. Conf., 1, 131, (1974)
- (56) R.P. Rastogi, K.D.S. Yadava et A. Kumar, Indian J. Chem., 12, 1280 (1974)
- (57) G. Schmitz, Can. J. Chem., 55, 3147 (1977)
- (58) E.L. King et M.L. Pandow, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3063 (1953)
- (59) H.E. Avery, "Basic Reactions Kinetics and Mechanisms", Ed. Mac Millan, London, (1974), p. 28
- (60) N. Emanuel et K. Knerre, "Cinétique Chimique", Ed. Mir, Moscou, (1975), p. 196
- (61) G.P. Panigrahi et P.K. Misra, Indian J. Chem., 14, 579 (1976)
- (62) P.M. Cinnings, D. Flank et E. Carter, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1923 (1940)
- (63) J.P. Guthrie et F.A. Gullimore, Can. J. Chem., 57, 240 (1979)
- (64) Ph. Stroot et D. Janjic, Helv. Chim. Acta, 58, 116 (1975)
- (65) V.J. Farage (résultats non publiés)
- (66) J. Hine et K. Arata, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 3085 (1976)
- (67) Ibid., 49, 3089 (1976)

- (68) H. Shechter et al., J. Amer. Chem. Soc., 84, 2905 (1962)
- (69) M.J. Blandamer et D.L. Roberts, J. Chem. Soc. Faraday I, 73, 1056 (1977)



**AMSSG**





